

Mastergradsoppgave i kjemi

**Frøydis Schulz**

**Utvikling av et SISAK  
ekstraksjonssystem  
for grunnstoff 106,  
seaborgium**

**60 studiepoeng**

**KJEMISK INSTITUTT**

Det matematisk-naturvitenskapelige  
fakultet

**UNIVERSITETET I OSLO 12/2009**









## Forord

Arbeidet med denne masteroppgaven startet i august -05, under veiledning av professor Jon Petter Omtvedt. Gjennom arbeidet har jeg vært innom mange spennende fagområder, fra labarbeid med væske-væske-ekstraksjon og håndtering av radioaktivitet, til eksperiment ved en av verdens fremste forskningsfasiliteter for transaktinideeksperimenter.

Mange har vært involvert i arbeidet mitt gjennom disse årene, og er å takke for at det har latt seg gjennomføre.

Jeg vil først og fremst takke veilederen min, professor Jon Petter Omtvedt, for veiledning i arbeidet og hjelp til store og små problemer underveis. Både tekniske og teoretiske problemer har alltid blitt tålmodig løst og forklart, om det så har vært for annen eller tredje gang.

Faglig hjelp har vært godt tilgjengelig. Både professor emeritus Jorolf Alstad og professor Tor Bjørnstad har bidratt med sin kunnskap, gjennom nyttige diskusjoner og innspill på mange områder.

Mange nåværende og tidligere medlemmer av SISAK-gruppen har bistått meg på forskjellige måter; Liv Stavsetra, Karsten Opel, Nalinava Sen Gupta og sist men ikke minst mine to medstudenter Fereshteh Samadani og Johannes Nilssen, som har vært til stor hjelp og hyggelig selskap i Oslo og under GSI-eksperimentet.

Operatørene ved syklotronlaboratoriet, Eivind Olsen og Andrey Semchenkov skal ha stor takk for kjøring av syklotronen sent og tidlig, ofte under vanskelige forhold.

Takk til alle på SAFE, studenter og ansatte bidrar alle til et hyggelig miljø.

Takk til Sønneland foundation for reisestipend som har finansiert eksperimentopphold i Tyskland.

En stor takk til mamma og svigermor for utrettelig innsats som barnevaker til stor glede for både meg og Sigurd.

Til slutt, tusen takk Wiljar og Sigurd for at jeg har kunnet få drive med mine egne ting mange kvelder og helger og at dere alltid er hyggelige å komme hjem til.

Frøydis Schulz

Blindern, desember 2009



## Sammendrag

Grunnstoff 106, seaborgium, tilhører de aller tyngste grunnstoffene, transaktinidene. Som forberedelse til kjemisk undersøkelse av seaborgium med ekstraksjonssystemet SISAK, er et kjemisk system begynt utviklet med de lettere homologene Mo og W. Utfordringer og begrensninger ved et transaktinideforsøk setter krav til det kjemiske systemet, med tanke på kinetikk, usikkerheter i måledata og deteksjon. Mange parametere for et egnet ekstraksjonssystem for Mo og W i  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TOA}$  er kartlagt. Forskjell i distribusjonsverdiene for Mo og W er avgjørende for å kunne bruke systemet i transaktinideforsøk. Dette er oppnådd i de utførte forsøkene.

Forhold som er studert er avhengighet av temperatur og konsentrasjoner, tid for likevektsinnstilling, og oksidasjonstrinn. Mulige komplekseringsreaksjoner og ekstraksjonsmekanismer er diskutert, og foreslått kompleksering med Mo og W i 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  er  $\text{MO}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2^-$ .

Usikkerheter i de oppgitte dataene, og i SISAK-eksperimenter generelt, er studert og diskutert.

Et fullskala SISAK-eksperiment er utført ved GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH (GSI). Dette viste at et SISAK transaktinideeksperiment i prinsippet er gjennomførbart ved GSI, og ga verdifull erfaring med SISAK-apparaturen og forholdene rundt et transaktinideeksperiment.





# Innholdsfortegnelse

<b>Forord.....</b>	<b>i</b>
<b>Sammendrag .....</b>	<b>iii</b>
<b>1 Innledning .....</b>	<b>1</b>
1.1 Perodesystemet .....	2
1.2 Transaktinideforskning .....	4
1.3 Mål med arbeidet .....	6
<b>2 Bakgrunn.....</b>	<b>9</b>
2.1 Gruppe 6-kjemi .....	9
2.2 Seaborgium .....	10
2.3 Væskeekstraksjon .....	10
2.4 Et-atom-av-gangen-kjemi .....	12
2.5 SISAK .....	12
<b>3 Usikkerheter i SISAK-eksperimenter .....</b>	<b>17</b>
3.1 Oppgitte usikkerheter i resultatene i oppgaven.....	23
<b>4 GSI-eksperiment.....</b>	<b>25</b>
4.1 Bakgrunn for eksperimentet.....	25
4.2 Produksjon av aktivitet .....	26
4.3 Preseparasjon og transport .....	26
4.4 Det eksperimentelle oppsettet .....	26
4.5 Resultater .....	27
4.5.1 Resultater fra $\alpha$ -spektroskopi .....	27
4.5.2 Gammaanalyser fra forsøket. ....	28
4.5.3 Bestemmelse av transporttid og degassereffektivitet. ....	28
<b>5 Eksperimentelle metoder i OCL-eksperimenter .....</b>	<b>31</b>
5.1 Fremstilling av nuklider.....	31
5.2 Løsninger .....	31
5.3 Batch/online .....	32
5.4 Deteksjon .....	33
5.5 Spekteranalyse .....	33
<b>6 Resultater og diskusjon.....</b>	<b>35</b>
6.1 Oksidasjonstrinn .....	35
6.2 Likevektsinnstilling .....	38
6.4 Variasjon av temperatur.....	41
6.5 Komplekseringskjemien i ekstraksjonssystemet .....	42
6.6 Videre forskning .....	51
<b>7 Konklusjon .....</b>	<b>53</b>
<b>8 Appendiks .....</b>	<b>54</b>
<b>9 Referanser .....</b>	<b>57</b>



# 1 Innledning

De aller tyngste grunnstoffene, fra atomnummer 104 og høyere, kalles transaktinidene. Det er av stor interesse å undersøke disse grunnstoffene for å få en mer fullstendig kartlegging av periodesystemet. De er ikke naturlig forekommende, men må alle fremstilles syntetisk, og alle deres isotoper er radioaktive. Det er bare de siste tiårene man har vært i stand til å fremstille disse eksotiske grunnstoffene, noe som gjøres ved å fusjonere to lettere grunnstoffer i en kjernereaksjon. Dette er fremdeles svært vanskelig, på grunn av den meget lave sannsynligheten for de aktuelle fusjonsreaksjonene. De aller mest eksotiske transaktinidene, slik som grunnstoff 118, klarer man derfor kun å lage et atom av per måned selv om eksperimentene kjøres kontinuerlig, døgnet rundt, ved de største partikkelakseleratorlaboratoriene som finnes. Selv de litt mindre eksotiske transaktinidene slik som seaborgium (grunnstoff nummer 106), som det fokuseres på i denne oppgaven, kan det kun lages noen få av i timen.

Den lave produksjonsraten, sammen med forholdsvis korte halveringstider, gjør det vanskelig å undersøke egenskapene deres ved konvensjonelle metoder – man vil aldri ha mer enn ett enkelt atom tilstede i apparaturen ved et gitt tidspunkt (populært referert til som ”one-atom-at-a-time” kjemi). Kjemiske studier av disse stoffene er derfor ulik annen kjemi, da man må ta i bruk svært spesielle teknikker for å studere dem. Blant annet er det kun mulig å detektere/identifisere dem ved å registrere den karakteristiske radioaktive strålingen de sender ut.

Det finnes både gass- og væskefase-systemer spesielt utviklet for å undersøke transaktinidene. SISAK<sup>1</sup> er et spesielt væske-væske ekstraksjonssystem opprinnelig utviklet til å utføre kjernefysiske studier av kortlivde radionuklider [1] i et samarbeid mellom Universitetet i Mainz, Chalmers Tekniske Høyskole i Gøteborg og Universitetet i Oslo [2]. SISAK-systemet, utstyrt med spesialbygde alfa-detektorer, benyttes i dag til studier av transaktinidene [3]. Systemet er svært hurtig, og har blitt brukt til å undersøke nuklider med halveringstid helt ned i subsekundområdet [4].

Professor Jon Petter Omtvedt har gjennom mer enn et tiår ledet ”SISAK-prosjektet” i arbeidet med å undersøke kjemiske egenskaper til transaktinidene. Etter vellykkede forsøk med grunnstoff 104 og 105, rutherfordium [5] og dubnium [6, 7], ønsker man nå å gå videre til tyngre grunnstoff. Grunnstoff 106, seaborgium (Sg), er da et naturlig valg. Det er derfor nødvendig å utvikle et væske-væske ekstraksjonssystem egnet for SISAK, med fokus på blant annet å studere kompleksdannelse i vandig løsning for seaborgium. Det er selvfølgelig ikke

---

<sup>1</sup> Short-lived Isotopes Studied by the AKUFVE method

mulig å utvikle et ekstraksjonssystem ved å benytte seaborgium. I stedet må man benytte grunnstoff med antatt like kjemiske egenskaper i utviklingsfasen. Til dette er det vanlig å benytte den aktuelle transaktinides homologe grunnstoff, som er molybden og wolfram i tilfellet for seaborgium. Dette er dessuten ønskelig av en annen grunn også: Med tilgjengelige teknikker klarer man ikke å måle absolutte verdier for transaktinidenes kjemiske egenskaper, men man måler egenskaper relativt til kjente grunnstoff. Ved å måle en gitt egenskap, for eksempel en likevektskonstant for en komplekseringsreaksjon, relativt til andre grunnstoff som reagerer på samme måte (samme reaksjonslikning) kan man klassifisere transaktinidens kjemiske egenskaper som "lik" et gitt grunnstoffs egenskaper, "mellom" to gitte grunnstoffer, osv. Sammenlikner man også med teoretiske beregninger, der de beste kvantemekaniske modellene benyttes, kan man ekstrahere ut viktig informasjon om hvordan transaktiniden oppfører seg og i noen tilfeller identifisere avvik fra hva man ut fra systematikken i det periodiske system ville forvente, noe som er spesielt interessant.

Som forberedelse til et SISAK transaktinideeksperiment må man derfor grundig undersøke den aktuelle komplekskjemien, der parametere for optimale forsøksbetingelser, så som pH, ionestyrke og ekstraksjonsmiddel, for forskjellige ligander utprøves med forventet like grunnstoff. Arbeidet som presenteres har studert kompleksdannelse med Mo og W med siktemål å komme frem til et ferdig system som så kan brukes til å studere komplekskjemien til seaborgium. Det ideelle vil være å finne parametere som gjør at Mo og W ekstraheres forskjellig, for så å kunne konkludere med at seaborgium er "Mo-lik", "W-lik", eller forskjellig fra begge. Arbeidet som presenteres her har fokus på kompleksdannelse med sulfat, da erfaringene fra utviklingen av ekstraksjonskjemien til rutherfordium fra sulfatløsninger kunne benyttes som utgangspunkt..

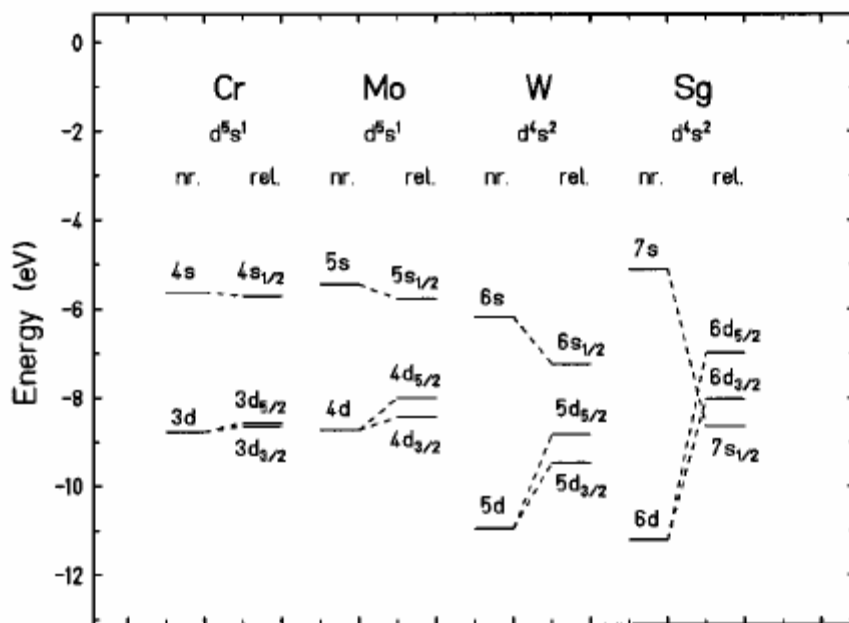
## 1.1 Periodesystemet

Grunnstoffenes organisering etter masse og kjemiske egenskaper ble lansert av Mendelejev i 1869 [8]. Ideen baserte seg på periodisiteten til kjemiske egenskaper, visse egenskaper syntes å opptre med jevne mellomrom når grunnstoffene ble sortert etter masse. Senere er periodisiteten fundamentert i kunnskap om elektronstrukturer, og Mendelejevs nummerering etter masse har vist seg å følge økende antall protoner, som sammen med nøytroner gir atomene masse. Mendelejev forutsa også både eksistensen av - og egenskapene til - grunnstoff som til da ikke var oppdaget. Forutsigelsene har vist seg å stemme godt med virkeligheten, og nye grunnstoff har funnet sin plass i periodesystemet etter hvert som de ble oppdaget.

Aktinidene ble lansert som egen gruppe, plassert under lantanidene i periodesystemet, av Glenn T. Seaborg i 1945 [9]. Lantinidene og aktinidene refereres gjerne til som f-blokken i periodesystemet, på grunn av valenselektroner i f-orbitaler som er gradvis mer fylt opp etter økende atomnummer. Grunnstoff nummer 92, uran, er det tyngste naturlig forekommende grunnstoffet på jorda. Uran er det fjerde grunnstoffet i aktiniderekken, de etterfølgende ti aktinidene kan kun fremstilles syntetisk. Periodesystemets aller tyngste grunnstoffer, fra

atomnummer 104 og oppover, etterfølger aktinidene og kalles gjerne transaktinider. Disse kan også kun fremstilles syntetisk, se avsnitt 1.2.

Transaktinidene har etter hvert som de ble fremstilt blitt plassert i periodesystemet etter økende atomnummer. Dette gir grunnstoffene en gruppetilhørighet som i utgangspunktet bare bygger på atomnummer, hvor periodesystemet fortsettes med periode 7 d-blokk-metaller etter den innskutte aktiniderekka. Hvilke egenskaper grunnstoffene har er avgjørende for å slå fast om gruppeplasseringen er riktig. Undersøking av de forskjellige egenskapene er derfor av stor interesse, og en naturlig videreføring av arbeidet med å fremstille grunnstoffene. Av særlig interesse er såkalte relativistiske effekter [10]. De har opphav i det økte coulombfeltet som følger av høyere atomnummer. Når kjerneladningen øker, vil s- og p-orbitaler, som er symmetriske om kjernen, trekkes inn mot denne og få økt stabilitet. Dette fører igjen til at de ytre d- og f-orbitalene skjermes fra kjerneladningen, og som følge av det ekspanderer og avtar i stabilitet. Konsekvensen kan bli endring av den antatte rekkefølgen av elektronorbitalene. Dette kan gi stoffene andre kjemiske egenskaper enn ekstrapolasjon av homologenes egenskaper skulle tilsi; andre bindingsegenskaper, stabile oksidasjonstrinn og ioniseringsenergier for å nevne noen. Relativistiske effekter, og hva slags betydning de vil ha for kjemien til transaktinidene, kan forutsies ved beregning. En viktig del av transaktinideforskning er å bekrefte eller avkrefte disse beregningene. Beregnede effekter av relativistiske effekter på energinivåene i gruppe 6-orbitaler er vist i figur 1.1.



Figur 1.1: Relativistiske (rel.) og ikke-relativistiske (nr.) energinivåer for valenselektronene i gruppe 6. Figur fra [11]. Gjengitt med tillatelse fra V. Pershina.

## 1.2 Transaktinideforskning

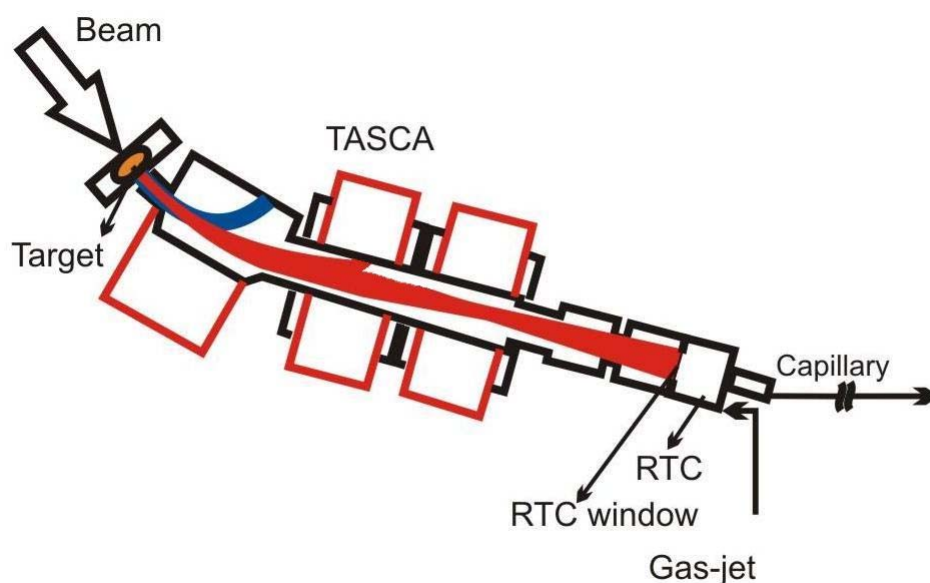
Periodesystemet inneholder i dag 117 grunnstoff. Av grunnstoff 1-118 er det bare nummer 117 som ikke er laget. De 111 første grunnstoffene er navngitt formelt, grunnstoff 112 forventes å i 2010 få godkjent navnet copernicium av IUPAC. Av transaktinidene er grunnstoff 104 til 108, samt 112, undersøkt kjemisk i større eller mindre grad [12, 13].

1	Undersøkt kjemisk <span style="background-color: #f08080; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 10px;"></span>																18
H	2											13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs										
								Mt	Ds	Rg	112	113	114	115	116		118
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		

Figur 1.2: Periodesystemet. Transaktinidene som er undersøkt kjemisk er markert. Alle grunnstoffer til og med nummer 111 er offisielt navngitt av IUPAC, grunnstoff 112 får i 2010 godkjent navnet Copernikum.

Transaktinider må fremstilles syntetisk, ved fusjon av to lettere kjerner. Fusjon skjer ved at to kjerner undergår en kjernereaksjon og danner en ny, tyngre kjerne. Dette gjøres ved å akselerere ioner til høye hastigheter, og sende ionestrålen mot et gitt materiale, som kalles "target"-materiale. Kjerner er positivt ladet, og for å komme nær nok til å fusjonere må prosjektilkjernene akselereres til høye energier. Egnede target og prosjektiler for transaktinideproduksjon er aktinidetarget bestrålt med lette prosjektiler i området fra neon til kalsium. Også bly og vismut kan brukes som target, da med prosjektil i området fra kalsium til krypton. Sannsynligheten for dannelse av ønsket nuklide avtar med økende atomnummer [14]. I transaktinideforsøk er target gjerne en meget tynn metall-folie. Etter fusjon må rekyllproduktene ha nok energi til å unnsnippe targetmaterialet, og dette kan derfor ikke være for tykt.

I kjernereaksjonene for produksjon av transaktinider dannes også biprodukter, som aktinider og fisjonsprodukter. Disse er også radioaktive, og fører til store mengder bakgrunnsaktivitet som forvansker identifikasjon av transaktinidene. En stor forbedring er derfor bruk av preseparatorer. En preseparator skiller produkter fra kjernereaksjonen fra hverandre før produktstrømmen ledes til kjemiapparaturen. Det finnes forskjellige prinsipper for preseparasjon, i transaktinideforsøk er det i dag hovedsakelig gassfylte separatorene som brukes. Disse bøyer av ionene i produktstrømmen i et magnetfelt etter masse og ladning. Ved innstilling av magnetene velges hvilke produkter som ledes videre. Fra preseparator ledes nuklidene til RTC (Recoil Transfer Chamber) hvor de termaliseres. En gasstrøm gjennom RTC transporterer nuklidene gjennom et kapillær til det eksperimentelle oppsettet. Denne gasstrømmen refereres til som gassjet. I en gassfylt separator er trykket omtrent 1 mbar. Trykket i gassjeten er langt høyere, for å presse gassen inn i den kjemiske apparaturen holder gassjeten et trykk på vanligvis 0,7-1,8 bar. Et vindu må derfor separere disse to sonene, som kan opprettholde en så stor trykkforskjell men samtidig la produktene fra preseparatoren passere. Et gitter som støtter RTC-vinduet tillater at vinduet er tynt nok til å la produktene passere. Figur 1.3 viser skjematisk fremstilling av preseparatoren TASCA<sup>2</sup>.



Figur 1.3: Skjematisk figur av gassfylt preseparator. Produktstrømmen fra kjernereaksjonen separeres, og ønskede nuklider ledes videre via RTC til eksperimentoppsettet.

<sup>2</sup>TASCA (TransActinide Separator and Chemistry Apparatus)

Flere metoder og apparatur er spesielt utviklet for kjemiske undersøkelser av transaktinider [12]. OLGA<sup>3</sup> er et system for gasskromatografi, som er brukt til undersøkelser av grunnstoff 104-108. ARCA<sup>4</sup> er et system for væskeskromatografi, grunnstoff 104-106 er undersøkt med dette. SISAK er benyttet i undersøkelse av grunnstoff 104.

### 1.3 Mål med arbeidet

Transaktinider kan forskes på kun under ekstreme forhold. Et transaktinideforsøk tar år å planlegge, og er svært ressurskrevende med tanke på stab og instrumenter involvert, og kjøretid på store forskningsinstitusjoner. Under et eksperiment er antall produserte nuklider i størrelsesorden  $< 100$ , og for best mulig utbytte av eksperimentet må de eksperimentelle metodene være godt utprøvde på forhånd. Et kjemisk system må utarbeides på forhånd hvor det er gjort antakelser om forventet kjemi. Gruppetrender i periodesystemet muliggjør gode antakelser basert på de lettere homologenes kjemi. Forsøk med transaktinidene kan således etablere grupperekkefølgen for fundamentale kjemiske egenskaper, og likheter og forskjeller innad i en gruppe. Et viktig aspekt for forskningen er sammenlikning med teoretiske beregninger, for å bekrefte eller avkrefte disse.

Tidligere arbeid med homologkjemi for utvikling av et SISAK-system for grunnstoff nummer 106, seaborgium (Sg), har vært rettet mot å finne et system som ekstraherer gruppe 6-spesier svært selektivt. Marcus Johanssons arbeid [15] kartlegger ekstraksjonsrekkefølgen til kjente biprodukter fra kjernereaksjonen. Arbeidet hadde som hovedmål å etablere en metode der man kunne separere og gjenkjenne Sg i kjemiforsøk. Med preseparasjon av produktene i et transaktinideforsøk er det ikke nødvendig med selektiv kjemi. Fokus kan derfor rettes mot å finne et system som gir mest mulig kjemisk informasjon. Gruppetrender innad i gruppe 6 kan etableres ved å sammenlikne grunnstoffene i gruppen. Egenskaper som er karakteristiske for molybden og wolfram, ønskes undersøkt også for seaborgium. En forutsetning for å kunne etablere rekkefølger er at de målte verdiene for W og Mo avviker nok fra hverandre.

I arbeidet som presenteres her har hovedfokuset vært å finne et kjemisk system hvor Mo og W er lett separerbare, og kartlegge flest mulige parametre for dette systemet. Videre settes fokus på å forstå kjemien i ekstraksjonssystemet, og kvantifisering av usikkerheter. I tidligere forsøk har kompleksering med fluorid og nitrat blitt studert for Mo, W og Sg [16, 17]. Her er det arbeidet med å utvikle et kjemisk system for kompleksering med trioktylamin i svovelsyre. Arbeidet er i hovedsak utført ved syklotronlaboratoriet i Oslo (OCL).

Som en del av arbeidet med å utvikle et væske-væske-ekstraksjonssystem for å studere kjemiske egenskaper til seaborgium, deltok forfatteren i et fullskala piloteksperiment ved GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH (GSI) i Darmstadt. Eksperimentet benyttet det utviklede kjemiske systemet for gruppe VIII-kjemi [18] og alle studenter

---

<sup>3</sup> On-Line Gas Analyzer

<sup>4</sup> Automated Rapid Chemistry Apparatus



tilknyttet gruppen deltok i planlegging og gjennomføring. Dette ga meget verdifull innsikt i hvordan et transaktinideeksperiment faktisk utføres, spesielt med hensyn til alle restriksjonene og kravene som ikke alltid gjør seg gjeldende under utviklingsforsøkene i Oslo. Eksperimentet ga viktige resultater med tanke på fremtidige transaktinideforsøk ved GSI.



## 2 Bakgrunn

### 2.1 Gruppe 6-kjemi

Gruppe 6 i periodesystemet har en rik og variert kjemi, den rikeste på forbindelser av alle innskuddsmetallene. Krom har som gruppens øverste en litt annen kjemi enn de typiske gruppetrendene som gir seg til kjenne i periode fem og seks. Det er 5. og 6. periodegrunnstoffene molybden og wolfram som antas å ha karakteristiske gruppeegenskaper som vil være gjeldende for seaborgium, og det er disse to homologene som er undersøkt.

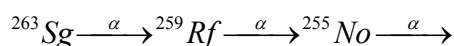
Vandig kjemi for Mo og W er svært rik på forbindelser. Mo danner som eneste d-blokkgrunnstoff kationiske okso-vannioner i hele fem oksidasjonstrinn, II til VI. I oksidasjonstrinn II danner Mo karakteristiske kvadrupelbundede dimerforbindelser, i andre oksidasjonstrinn danner både W og Mo i vandig løsning dimer- og polymerforbindelser hvor metallatomene er bundet ved metall-metall-bindinger, hydrokso- og oksobroer [19]. I litteraturen antydes det at det eneste ionet som er stabilt som H<sub>2</sub>O-koordinert monomer av de tyngre gruppe 6-forbindelsene er [Mo(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> [19], men Mo<sup>III</sup> er som Mo<sup>II</sup> sensitiv for oksidasjon. Det finnes ingen analog forbindelse for W<sup>III</sup> [20]. Vandige W- og Mo-ioner i oksidasjonstrinn IV og V er polymerforbindelser. I oksidasjonstrinn VI, som er det generelt mest stabile, kan molybden finnes i vandige løsninger som monomert molybdation [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ved pH >7, med protonering til MoO<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub> og sterk tendens til dimerdannelse i sur løsning [21]. Også W<sup>VI</sup> kan finnes som wolframationer [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> i basisk løsning, med dannelse av polymere anioner i sur løsning [22]. Spesiering av W<sup>VI</sup>-monomerer i sur løsning er ikke entydig i litteraturen. I [19] omtales kun polymere av W<sup>VI</sup> som mulige spesier. I [23] karakteriseres disse på samme måte som Mo-spesiene etter varierende pH.

I tillegg til grunnstoffenes sterke tendens til å danne dimer- og polymerforbindelser, gir ledige d-orbitaler gunstige forhold for binding til f.eks oksygen. Både molybden og wolfram har i vandig løsning en sterk tendens til å bindes til oksygen, som koordinerte vannmolekyler, hydroksogrupper og dobbeltbundet. Koordinerte vannmolekyler vil selv i sur løsning kunne spalte av H<sup>+</sup>-ioner til fordel for enkelt- eller dobbeltbinding med metallionet.

Den mangfoldige gruppe 6-kjemien til tross er det i arbeidet med homologsystemer problematisk å karakterisere spesiene i vannfase nøyaktig. Det skyldes primært grunnstoffenes sterke tendens til å danne polyspesier. I SISAK-eksperimenter brukes subtracer mengde av reaktantene. De ekstremt lave konsentrasjonene gjør at polymerdannelse ikke er mulig. Fordi polymerforbindelser i vannfase er karakteristisk for gruppen i vanlig brukte konsentrasjoner er det lite tilgjengelig informasjon om hva som skjer når atomene opptrer en og en. Forsøk på å karakterisere de dannede spesiene blir i første omgang antakelser utfra kunnskap om liknende systemer, størrelse på ioner, tilgjengelige ligander og konsentrasjoner av de forskjellige løsningene. Endring i hydrofilitet med endring av konsentrasjoner kan si noe om hvorvidt antakelsene stemmer med eksperimentelle data.

## 2.2 Seaborgium

Seaborgium ble første gang laget av Ghiorso og Seaborg m.fl i 1974, ved kjernereaksjonen  $^{249}\text{Cf}(^{18}\text{O},4n)^{263}\text{Sg}$  [24]. Identifikasjon av  $^{263}\text{Sg}$  ble gjort ved tidsskorrelert generisk sammenheng med datterprodukter i desintegrasjonsskjeden:



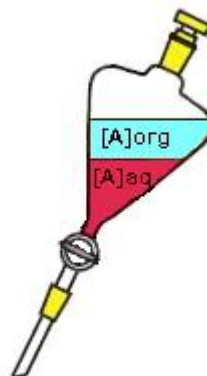
Fremstillingen ble ikke bekreftet før 1994 [25]. Navnet seaborgium er en hyllest til Glenn Seaborg, som har deltatt i fremstilling av 100 nye isotoper, blant dem ti nye grunnstoff. Seaborg fikk Nobelprisen i kjemi i 1951 for sitt arbeid med transuranene og sitt forslag om å opprette aktinidene som egen serie under lantanidene i periodesystemet.

Seaborgium er undersøkt kjemisk i gass- og væskefase. Gassfaseforsøk med det kjemiske systemet OLGA har vist typisk gruppe 6-egenskaper for Sg ved dannelsen av flyktig oksyklorid ved 300 og 400°C [26]. Væskefaseforsøk er gjort ved ionebyttkromatografi i det kjemiske systemet ARCA, og har gitt informasjon om hydrolysering og kompleksing. I 0,1 M  $\text{HNO}_3$ /5\*10<sup>-4</sup> M HF ble Sg eluert fra en Aminex A6 kationebyttekolonne, sammen med Mo og W ved dannelsen av et nøytralt eller anionisk kompleks [16]. For å fastslå fluoridets rolle i kompleksing ble samme forsøk utført uten HF tilstede. W ble eluert fra kationebyttekolonnen, men Sg-spesier ble ikke observert i eluatet [17]. Fra dette ble det sluttet at Sg danner kationiske spesier under disse forholdene. Disse resultatene, sammen med teoretiske beregninger for gruppe 6 [27], har etablert rekkefølgen for hydrolyse av gruppe 6-grunnstoffene: hydrolyse fra kationisk til nøytralt spesie avtar i rekkefølgen Mo > W > Sg, men videre hydrolyse til anionisk spesie avtar i rekkefølgen Mo > Sg > W.

## 2.3 Væskeekstraksjon

Prinsippet for væske-væske-ekstraksjon er å benytte at et stoff A har forskjellig løselighet i ulike løsningsmidler. Fordelingen av stoffet i to ikke-blandbare væsker, vanligvis referert til som vannfase og organisk fase, studeres. Et stoff A løst i den ene fasen vil når de to fasene bringes i kontakt med hverandre kunne migrere mellom fasene. Det innstiller seg en likevekt hvor løseligheten til stoffet i organisk fase, gitt ved  $[\text{A}]_{\text{org}}$ , og løseligheten i vandig fase, gitt ved  $[\text{A}]_{\text{aq}}$ , inngår. Løselighetene uttrykkes ved distribusjonsforholdet D, også referert til som D-verdien:

$$D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}$$

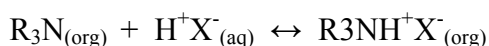


Løselighet avhenger av interaksjonene mellom det løste stoffet og molekylene i løsningsmiddelet. Generelt vil polare specier løses best i den polare vannfasen, mens upolare specier vil løses best i organisk fase. Flere faktorer spiller imidlertid inn, både med hensyn på løseligheten og ikke minst kinetikken til ekstraksjonen, som har stor praktisk betydning. Løselighet og kinetikk er komplisert, og ofte vanskelig å forutse [28].

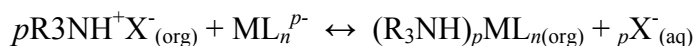
Kompleksdannelse med forskjellige ligander vil gi forskjellig løselighet i fasene. En kompleksdanner kan derfor tilsettes for å gi spesiet de ønskelige løslighetsegenskapene. Med bakgrunn i et stoffs komplekseegenskaper kan stoffet på den måten overføres fra én fase til en annen. En kompleksdanner som tilsettes med dette formålet kalles et ekstraksjonsmiddel.

Et skreddersydd og optimalisert system kan gi svært selektiv ekstraksjon. Væskeekstraksjon brukes industrielt, både for å separere avfall, og som ledd i rensing av eksempelvis farmasøytika. Også i forskningsøyemed er væskeekstraksjon en nyttig teknikk. Distribusjon av komplekser i de forskjellige fasene vil gi informasjon om hvilke komplekser som er dannet, og ut i fra det si noe om grunnstoffets egenskaper. Et stoffs komplekseegenskaper henger sammen med fundamentale karakteristika, som stabilitet av forskjellige oksidasjonstrinn.

I væske-væske-ekstraksjonsforsøk hvor kompleksdannelse undersøkes er kompleksene sjelden ekstraherbare i seg selv. Et ekstraksjonsmiddel må da tilsettes for at ekstraksjon kan finne sted. Organiske salter er gode ekstraksjonsmidler for ekstraksjon fra sur løsning i mange tilfeller. I arbeidet som presenteres her er det trioktylamin benyttet som ekstraksjonsmiddel. Trioktylamin (TOA) er et tertiært amin med formel  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_3\text{N}$ . Det opptrer som ekstraksjonsmiddel ved å først ekstrahere et syremolekyl:



Ioneparet er hydrofobisk og har har liten løselighet i vann, men vil kunne bytte anion i kontakt med vannfasen. Aminet bindes så sterkt til hydrogenet at det beholdes ved bytting av anion, som gir ekstraksjon av metallkomplekset til organisk fase:



## 2.4 Et-atom-av-gangen-kjemi

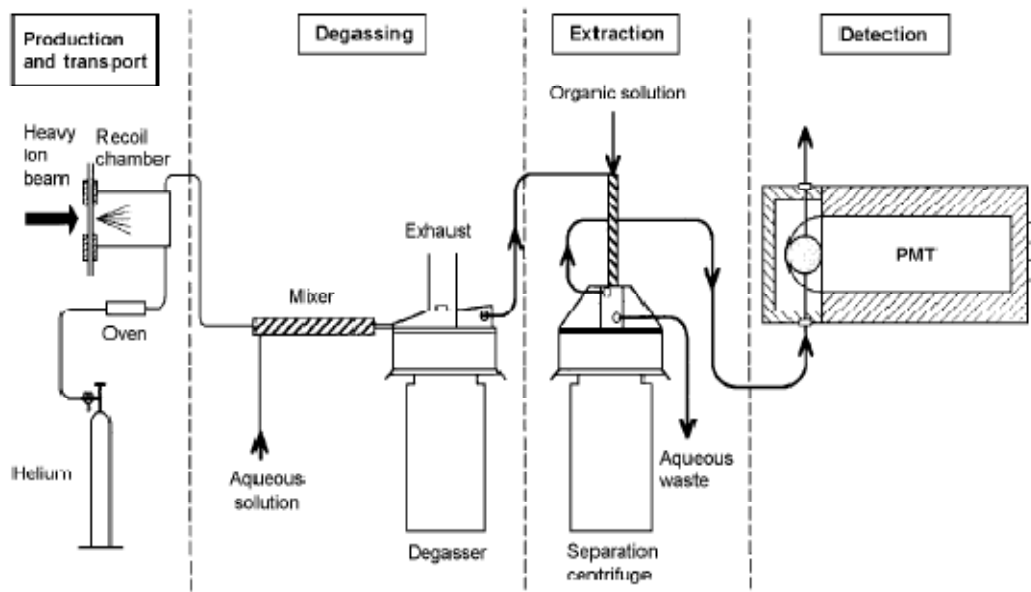
Kjemi på transaktinider skiller seg fra annen kjemi på et viktig punkt ved at man har svært små mengder av analytten til rådighet. Produksjonsraten for dannelsen av de forskjellige produserbare transaktinidene varierer fra et par atomer pr minutt til et par pr døgn [14]. Med halveringstid i størrelsesorden sekunder håndteres ett enkelt atom om gangen. Det betyr at det blir meningsløst å snakke om konsentrasjoner i vanlig forstand. I et væske-væske ekstraksjonseksperiment med SISAK-systemet vil atomet være enten i den ene eller den andre fasen, og distribusjonsforhold kan ikke beskrives på vanlig måte. I stedet brukes den statistiske fordelingen av atomene i henholdsvis vann- og organisk fase til å beskrive distribusjonsforholdet. Antallet deteksjoner i hver fase gir den statistiske fordelingen, og det er nødvendig å detektere tilstrekkelig mange atomer i hver fase til å angi distribusjonsforholdet statistisk. I et transaktinideforsøk forventes det veldig få deteksjoner totalt. Det er derfor en fordel at D er i nærheten av 1, det vil si at fordelingen er omtrent lik mellom organisk fase og vannfase. Dette fordi antall hendelser er så lavt; for å ha tilstrekkelig lav usikkerhet i tallene bør det være et visst antall hendelser i hver fase. På grunn av de korte halveringstidene er kontakttiden mellom fasene begrenset hvis atomet skal nå detektor før desintegrasjon. Kjemien må altså være kinetisk rask, så reaksjon kan skje før fase-separasjon. Dersom fasene separeres før likevekt i reaksjonen er innstilt, vil atomet kunne detekteres i feil fase.

## 2.5 SISAK

SISAK er et hurtig væske-væske-ekstraksjonssystem. Systemet har vært i bruk i mer enn 30 år til kjemi på stoffer med korte halveringstider, blant annet til å separere og undersøke reaktoravfall [1, 2]. Tekniske fremskritt har de siste tiårene gjort det mulig å fremstille transaktinider i slike mengder at de kan la seg undersøke kjemisk, og den tredje generasjonen SISAK-apparatur, SISAK 3, er spesielt tilpasset dette [3]. I forhold til SISAK 1 og SISAK 2 er SISAK 3-apparaturen betydelig endret. Først og fremst er apparatur-volumet redusert, fra 120 og 12 ml til 3 ml oppholdsvolum. Dette fører til redusert oppholdstid før ekstraktet når detektoren, og derfor mulighet for å studere stoffer med kortere halveringstid enn tidligere. Volumreduksjonen betyr også en betydelig reduksjon i forbruk av løsemidler og reagenser. I tillegg er konstruksjonsmaterialet byttet ut. Der det tidligere ble benyttet titan, brukes nå

PEEK (polyetereterketon). Dette gjør det mulig å bruke HF, og også HCl og H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i høyere konsentrasjoner enn tidligere [29].

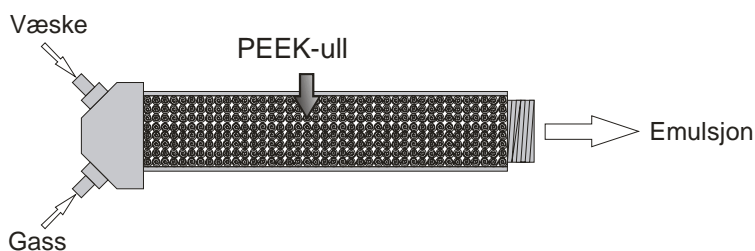
SISAK-apparaturen gir kontinuerlig ekstraksjon og separasjon ved at produserte radioaktive nuklider konstant tilføres systemet, løses i vandig fase i en mikser/degasser-enhet, som blandes med og separeres fra organisk fase i en mikser/sentrifuge-enhet. Væske pumpes inn i systemet i en konstant strøm. Figur 2.1 viser prinsippskisse av SISAK-oppsettet. De enkelte bestanddelene er beskrevet under.



Figur 2.1: SISAK-oppsettet. Figur fra [1].

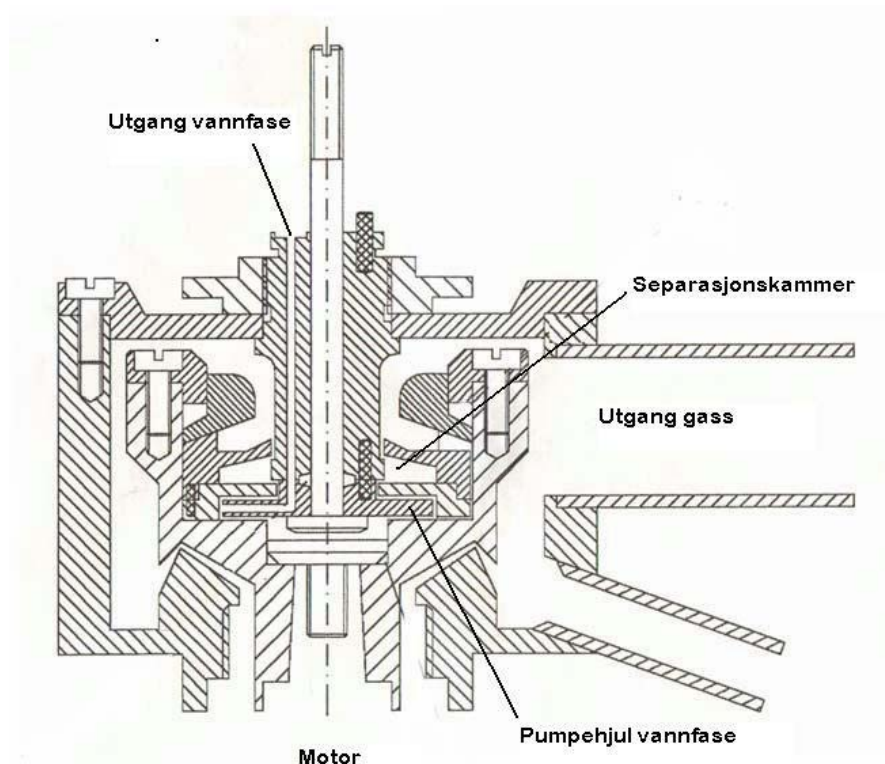
### Mikser/avgasser

Etter produksjon ved kjernereaksjon føres de produserte ionene med en gassjet til det kjemiske oppsettet. Før væskekjemi kan utføres må ionene overføres fra gass til væskefase. De løses i vandig fase ved at gass og vannfase blandes i en mikser. En mikser er i SISAK-sammenheng en innretning for blanding av ikke-blandbare faser, utformet for best mulig overflatekontakt mellom fasene. Den mest brukte gass/væske-mikseren er en PEEK-sylinder tettepakket med PEEK-ull (tynne PEEK-fibre) som gjør at gass og væske får stor kontaktflate, se figur 2.2. KCl-klysterne, og dermed aktiviteten, løses i vannfasen.



Figur 2.2 Skisse av gass/væske-mikser.

Fra mikseren føres gass/væskeblandingen til avgasseren, som separerer fasene ved sentrifugalkraft. Gassen føres ut som eksos, vannfasen pumpes ut og videre til sentrifugen. Skisse av HG-0.1-avgasser [3], som brukes til SISAK per i dag, er vist i figur 2.3.

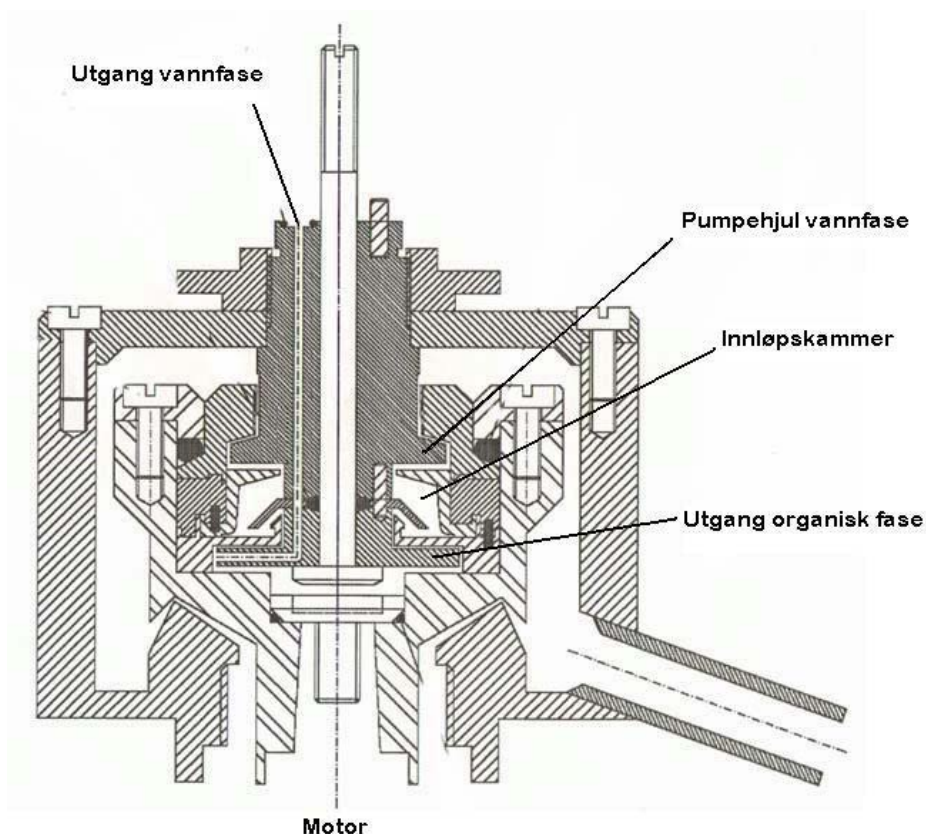


Figur 2.3: Vertikalt tverrsnitt av en HG-0.1-avgasser.

## Sentrifuge

Ekstraksjonen foregår i sentrifugen og den tilhørende premikseren. Vannfasen og organisk fase møtes og blandes i en premikser. Premikseren er av samme type som gass/væske-mikseren, og forbedrer blanding av fasene. Opprinnelig var dette begrenset til et Y-formet forstykke, volumet i forstykket var imidlertid for lite til effektiv blanding, og standard oppsett har i dag en premikser med brutto oppholdsvolum 0,44 mL. Premikseren er tettepakket med PEEK-ull, som reduserer oppholdsvolumet men gir god blanding av fasene. Herfra ledes blandingen til inntakskammeret i sentrifugen, og videre til separasjonskammeret. Ekstraksjon foregår fra fasene føres sammen og til de separeres. Volumet, og dermed kontaktiden, er liten, og effektiv blanding av fasene er avgjørende for ekstraksjonen. I separasjonskammeret separeres fasene ved sentrifugalkraft, tung fase slynges ut mens lett fase presses inn mot sentrum. Fasene pumpes så til hver sin utgang. Ventiler på begge utganger kan justeres for best mulig separasjon. Skisse av en H-0.3-sentrifuge [3], som brukes i SISAK per i dag, er vist i figur 2.4.





*Figur 2.4 Vertikalt tverrsnitt av en H-0.3-sentrifuge*

Rotasjonshastigheten på degasser og sentrifuge justeres etter gass- og væskestrøm. Rotasjonshastigheten bestemmer pumpekapasiteten, og må være høy nok til at gass- og væskemengdene kan håndteres. Blir rotasjonshastigheten for høy, kan imidlertid skum (degasser) og emulsjoner (sentrifuge) oppstå. Rotasjonshastigheten under forsøkene ved OCL som presenteres her har vært 17 000-21 000 rpm.

## Deteksjon

Utbyttet av ekstraksjonen bestemmes ved å måle radioaktiviteten i fasene. I et transaktinideforsøk måles aktiviteten ved  $\alpha$ -væskescintillasjon. Energien fra en desintegrasjon avsettes i scintillasjonsvæsken som eksitasjoner, deeksitasjon skjer ved å sende ut et lysglimt. Lyset som sendes ut er proporsjonalt med energien til desintegrasjonen. Desintegrasjonen detekteres altså både kvantitativt og kvalitativt [30]. Scintillatorvæsken tilsettes rett etter ekstraksjonen, og væskene går fra ekstraksjonssentrifugene gjennom deteksjonsceller. Ingen tid går bort til inndamping av prøven eller transport til detektor. Et hensyn som må tas er imidlertid at vannfasen quencher lysglimtene fra scintillasjonen. En quencher er et stoff som reduserer lysutbyttet fra scintillasjonen. For å komme rundt dette problemet ekstraheres vannfasen en gang til. Spesielt ekstraheres til en ny organisk fase, og detekteres derfra. Dette

muliggjør deteksjon av aktiviteten i vannfasen. Det ekstra ekstraksjonstrinnet tar tid, og aktiviteten som måles fra vannfasen må justeres for desintegrasjon.

For å kunne tilordne et spesifikt grunnstoff til energien fra desintegrasjonen, brukes tidsskorrelerte  $\alpha$ - $\alpha$ -desintegrasjonsskjeder. Alle grunnstoff med  $Z \geq \text{Th}$  er radioaktive  $\alpha$ -emittere. Et transaktinide-atom som desintegrerer ved  $\alpha$ -utsendelse, vil altså etterlate en ny  $\alpha$ -emitter, som også vil desintegrere. Deteksjon av begge desintegrasjonenes energi, og tidsrommet mellom, vil gi større sikkerhet med hensyn til kvalitativ bestemmelse av grunnstoffet. Jo flere generasjoner som detekteres, desto sikrere bestemmelse.

I forsøk utført ved OCL er aktiviteten i fasene målt ved  $\gamma$ -spektroskopi. For de lettere homologene til transaktinidene finnes kjente  $\gamma$ -energier og -intensiteter, og de produseres i slik mengde at fototopper, diskrete topper fra fotoelektrisk effekt, avsettes i spekteret. Fototoppene representerer fullenergien til en  $\gamma$ -overgang. For alle gammaenergier vil også noen av kvantene spres ved Comptonspredning, som gir avsatt energi i lavereliggende kanaler i  $\gamma$ -spekteret. De separerte fasene fra sentrifugen samles opp, og måles i HPGe(High Purity Germanium)-detektorer. Detektorene benyttet i arbeidet som presenteres her er ”detektor 4” og ”detektor 8”, nummerert etter internt nummersystem. Spektrene analyseres i gammaspektroskopiprogrammet Maestro.

### 3 Usikkerheter i SISAK-eksperimenter

D-verdien er den totale analytiske konsentrasjonen av et stoff i organisk fase dividert med den totale analytiske konsentrasjonen i vannfasen. Den totale analytiske konsentrasjonen i fasene gis av gammatellingene, ved telletallet R som her uttrykker antall tellinger i en gitt fototopp. Fasene normaliseres for volumforskjell ved å dividere med målt volum (V) av hver fase. Dette gir uttrykket 3.1 hvor aq og org betegner henholdsvis vann- og organisk fase:

$$D = \frac{R_{org} * V_{aq}}{R_{aq} * V_{org}} \quad (3.1)$$

Gammamålingene må utføres under like forhold for vann- og organisk fase hvis telletallene skal være sammenliknbare. Av hensyn til desintegrasjon må begge faser telles innenfor samme tidsintervall, eventuelt må telletallet justeres for desintegrasjonen. Tidsoptimalisering under forsøkene gjør det gunstig å telle organisk- og vannfase samtidig, i to forskjellige detektorer. Telletallet R er avhengig av detektorenes telleeffektivitet i det aktuelle energiområdet. Denne vil være forskjellig fra detektor til detektor, og må tas hensyn til ved sammenlikning av telletallene. En effektivitetskalibrering kan foretas, men det innføres da enda en usikkerhetsskilde til systemet. For å omgå problemet er D-verdiene beregnet fra to parallelle forsøk. Organisk fase telles i detektor 8 i første forsøk, og detektor 4 i andre forsøk, mens rekkefølgen er omvendt for vannfase. D-verdien kan da uttrykkes ved:

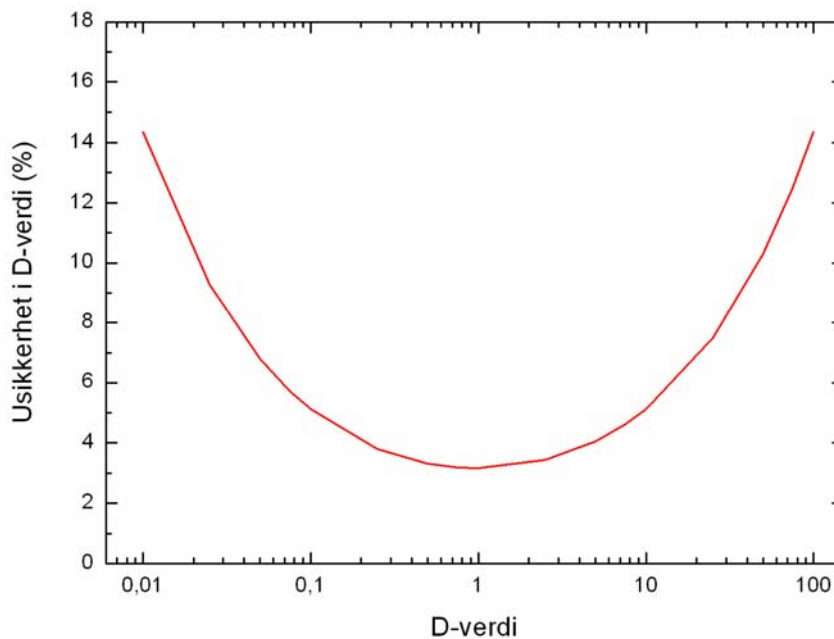
$$D = \sqrt{D^2} = \sqrt{\frac{R_{org1} * V_{aq1} * \epsilon_{det8} * R_{org2} * V_{aq2} * \epsilon_{det4}}{R_{aq1} * V_{org1} * \epsilon_{det4} * R_{aq2} * V_{org2} * \epsilon_{det8}}}, \quad (3.2)$$

hvor  $\epsilon_{det8}$  og  $\epsilon_{det4}$  betegner detektoreffektivitetene i detektor 8 og detektor 4, som er benyttet. Detektoreffektivitetene kan da forkortes bort, og uttrykket forenkles til:

$$D = \sqrt{D^2} = \sqrt{\frac{R_{org1} * V_{aq1} * R_{org2} * V_{aq2}}{R_{aq1} * V_{org1} * R_{aq2} * V_{org2}}} \quad (3.3)$$

Telletallene inneholder usikkerheter av statistisk art. Sannsynligheten for deteksjon, ved at  $\gamma$ -kvantene vekselvirker med detektormaterialet, er Poissonfordelt. Dette gir for et

telletall  $R$  et standardavvik som er  $\sqrt{R}$ . Da vil den relative telleusikkerheten i en fototopp med få tellinger være større enn i en fototopp med mange tellinger. Den statistiske usikkerheten vil derfor være større jo lenger unna 1 en D-verdi er, fordi enten  $R_{\text{org}}$  eller  $R_{\text{aq}}$  da er et lite tall. Relativ usikkerhet gitt av poissonfordelingen alene kan uttrykkes som funksjon av D-verdi, for å studere hvordan usikkerheten øker for lave og høye D-verdier. I figur 3.1 er telletall, og usikkerhet i deteksjonen, modellert for et system hvor et totalt antall tellinger på 5000 fordeles i vann- og organisk fase.



*Figur 3.1: Modellering av usikkerheten i D-verdiene fra den Poissonfordelte sannsynligheten for deteksjon, gitt ved ett standardavvik. D-verdier og usikkerhet er beregnet fra et ideelt system med totalt 5000 tellinger distribuert i vann- og organisk fase, hvor usikkerheten i telletallene  $R$  er gitt kun ved  $\sqrt{R}$ . Med logaritmisk skala på x-aksen er usikkerhetene symmetriske rundt 1.*

Figur 3.1 viser den beregnede usikkerheten i D-verdien utelukkende basert på den statistiske usikkerheten i antall detekterte gammakvant. Denne benevnes i det følgende som *beregnet statistisk usikkerhet*. Dette er minimum usikkerhet i oppgitt telletall. Den totale telleusikkerheten oppgis av  $\gamma$ -spektroskopiprogrammet Maestro og gir den statistiske usikkerheten i telletallet  $R$ . Usikkerheten som oppgis fra programmet er ofte betydelig større enn  $\sqrt{R}$ . Dette skyldes at i tillegg til usikkerheten i deteksjonsprosessen, som gis av poissonfordeling, kommer beregning av bakgrunnsspekteret. Bakgrunnsspekteret består av den generelle bakgrunnen, og bidrag fra comptonspredning fra høyereliggende  $\gamma$ -energier. Dette må beregnes og trekkes fra fototoppen. Den generelle bakgrunnen er uavhengig av

kilden som telles og gjør seg gjeldende spesielt for lave telletall. Hver D-verdi er beregnet fra to forsøk, med til sammen åtte målte verdier med innebygd usikkerhet. Feiloppbøpning kan beregnes ved å bruke de oppgitte usikkerhetene i telletallene, og anta en volumavlesningsfeil på maksimalt 1 mL. Usikkerheten i D kan da beregnes ved feiloppbøpingsloven:

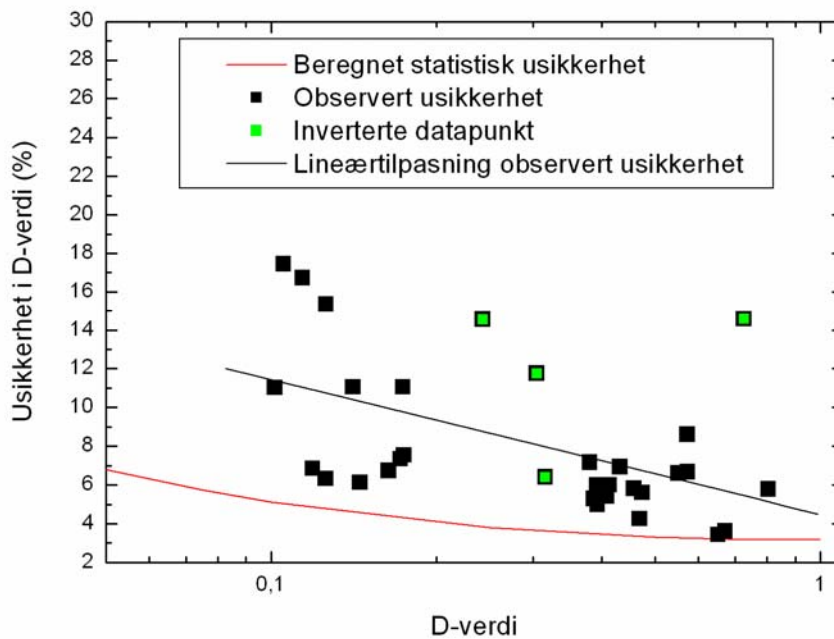
$$S_D = \quad (3.4)$$

$$\sqrt{\left(\frac{\partial D}{\partial R_{org1}} \cdot S_{Rorg1}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial V_{aq1}} \cdot S_{Vaq1}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial R_{org2}} \cdot S_{Rorg2}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial V_{aq2}} \cdot S_{Vaq2}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial R_{aq1}} \cdot S_{Raq1}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial V_{org1}} \cdot S_{Vorg1}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial R_{aq2}} \cdot S_{Raq2}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial V_{org2}} \cdot S_{Vorg2}\right)^2}$$

Som gir uttrykket 3.5 for observert usikkerhet (utregning vist i appendiks):

$$S_D = \frac{1}{2} \cdot D \cdot \sqrt{\left(\frac{S_{Rorg1}}{R_{org1}}\right)^2 + \left(\frac{S_{Vaq1}}{V_{aq1}}\right)^2 + \left(\frac{S_{Rorg2}}{R_{org2}}\right)^2 + \left(\frac{S_{Vaq2}}{V_{aq2}}\right)^2 + \left(-\frac{S_{Raq1}}{R_{aq1}}\right)^2 + \left(-\frac{S_{Vorg1}}{V_{org1}}\right)^2 + \left(-\frac{S_{Raq2}}{R_{aq2}}\right)^2 + \left(-\frac{S_{Vorg2}}{V_{org2}}\right)^2} \quad (3.5)$$

Likning (3.5) gir ett standardavvik for D-verdien, og benevnes i det følgende som *observert usikkerhet*, i betydningen usikkerhet beregnet fra oppgitte statistisk usikkerhet i de målte verdiene. Denne vil variere med mengde bakgrunn og telletall R. Uttrykt som prosentvis usikkerhet i D-verdiene kan observert usikkerhet sammenliknes med den beregnede statistiske, som vist i figur 3.2. Lineærtilpasning av de observerte usikkerhetene i figuren gir midlere verdier for disse. Datapunkt for D>1 kan inverteres da fordelingen er symmetrisk rundt 1.

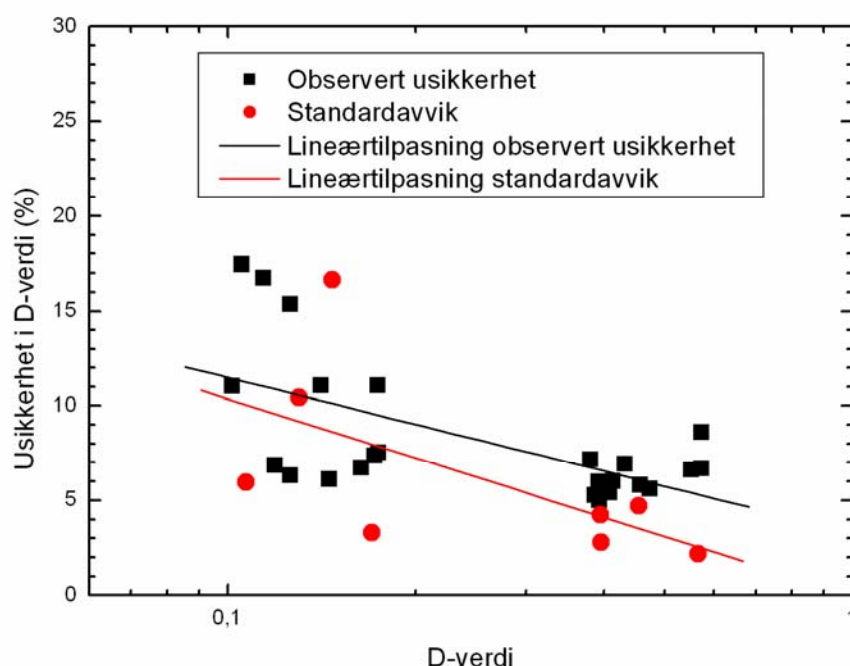


Figur 3.2: Observert usikkerhet i D-verdier, sammenliknet med den beregnede statistiske usikkerheten. Fordelingen vil være symmetrisk rundt 1, datapunkt for  $D > 1$  er invertert for bedre sammenlikning.

For sikrere angivelse av D-verdier og mindre usikkerhet kan flere replikater av et forsøk brukes til å beregne gjennomsnittsverdi og standardavvik fra denne. Standardavviket er da beregnet fra spredningen av datapunkter, fra formelen:

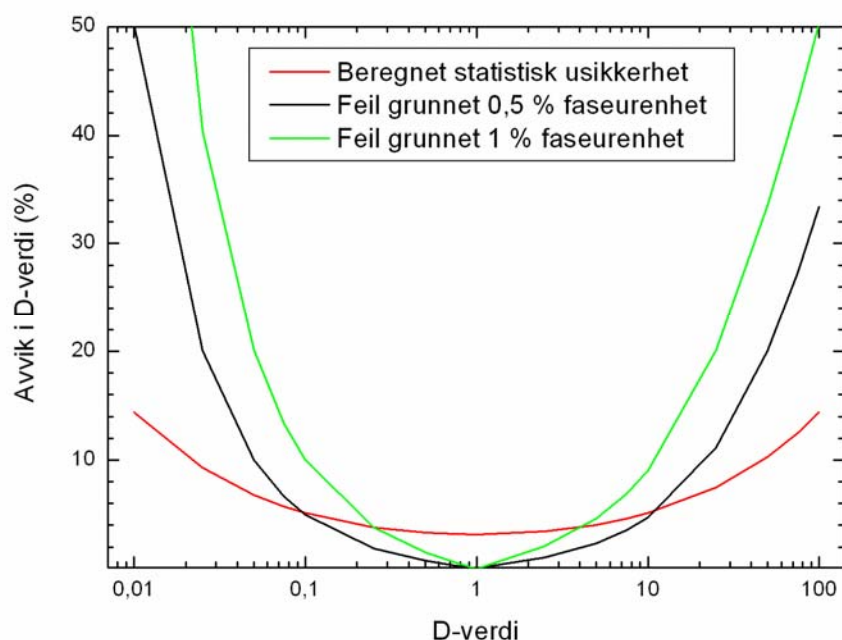
$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3.6)$$

hvor  $i = 1, \dots, n$ , og  $\bar{x}$  er gjennomsnittlig D-verdi. I figur 3.3 er standardavviket beregnet fra spredning sammenliknet med observert usikkerhet.



*Figur 3.3: Sammenlikning av observerte usikkerheter og standardavvik beregnet fra spredning. Punktene er beregnet fra de samme datapunktene.*

Systematiske feil vil også gi et betydelig bidrag til usikkerheten. Først og fremst vil ufullstendig faseseparasjon være en kilde til systematisk feil. For D-verdier langt fra 1 vil selv små volumer feil fase gi betydelige bidrag til tellingene i lav-aktivitetsfasen. Eksempelvis vil en faseseparasjon med 1% feil fase iblandet de respektive fasene ved D-verdi på 0,1 gi 10% feil i D-verdien. Faserenheten monitoreres i forsøkene og er forsøkt holdt stabil, men kan variere ved for eksempel fluktuasjoner i væskestrømmene. Ved lave konsentrasjoner av syre er fasene vanskeligere separert. Undersøking av faser hvor separasjonen er observert dårlig har vist en fraksjon på ~0,5 % feil fase. Faseurenhet på 0,5 og 1 %, det vil si 0,5 og 1 % av feil fase iblandet begge faser, vil gi feil i D-verdi som illustrert i figur 3.4, sammenliknet med den beregnede statistiske usikkerheten.



*Figur 3.4: Feil i D-verdi på grunn av faseurenhet sammenliknet med den beregnede statistiske usikkerheten*

Statistisk usikkerhet og faseseparasjon vil være de dominerende feilkildene i beregnede D-verdier. De vil imidlertid ha forskjellig innvirkning på D-verdien. Statistisk avvik vil gi feil i både positiv og negativ retning i målt D-verdi. Den systematiske feilen faseurenhet utgjør vil alltid bidra på samme måte, ved å forskyve D-verdiene mot 1.

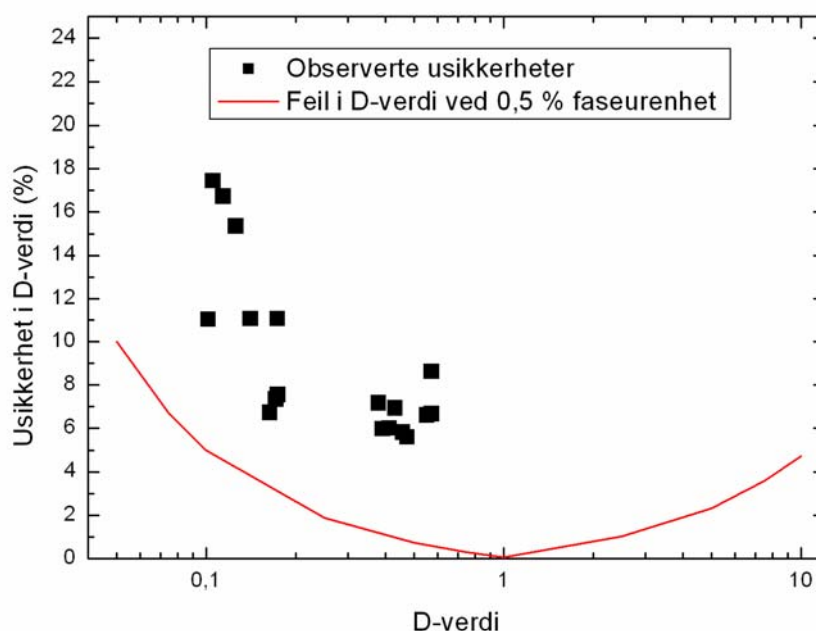
Utfra den store økningen i feil ved lave og høye D-verdier kan det vurderes hvilket område for D-verdi som kan brukes i SISAK-forsøk. I kjemiske systemer for SISAK-forsøk bør konsentrasjonene fortrinnsvis holdes i områder som gir akseptabel tellestatistikk i begge faser. I transaktinideforsøk, hvor antall deteksjoner er ekstremt liten, vil D-verdier over 10 og under 0,1 ikke gi tilstrekkelig mange tellinger i hver fase for beregning. I tillegg bør det kjemiske systemet legges til rette for god faseseparasjon. Med en maksimal fasefeil på 0,5 % vil endringen i D-verdi være < 5% for D-verdier i intervallet 0,1-10. Her vil statistisk usikkerhet dominere. Faseseparasjonen er avhengig av det kjemiske systemet i forsøkene ved at lav ionestyrke gjør separasjon vanskeligere. Mange utprøvde SISAK-systemer har en kjemi hvor D-verdien avtar for syrekonsentrasjoner <0,1 M. Det vil være gunstig å unngå kombinasjonen lav D-verdi og lav syrekonsentrasjon.

Tiltak kan gjøres for å redusere usikkerheten. Flere replikater av forsøkene vil redusere statistisk usikkerhet. Faseurenhet vil kunne reduseres ved god og nøyaktig monitorering og instrumentell praksis, og ved å velge bort konsentrasjoner som gir dårlig separasjon.



### 3.1 Oppgitte usikkerheter i resultatene i oppgaven

For å kunne oppgi resultater med en fornuftig angivelse av usikkerhet, vurderes bidragene til usikkerhet i det aktuelle størrelsesområdet for D-verdi i arbeidet presentert her. I figur 3.5 sammenliknes observert statistisk usikkerhet med bidraget fra 0,5 % faseurenhet i det aktuelle området. 0,5 % er målt faseurenheten ved observert dårlig separasjon, og anses som den maksimale faseurenheten i resultatene. Faseseparasjonen vil i de aller fleste forsøkene være bedre. Forsøk under arbeidet er utført som "batch"- eller "online"-forsøk, som beskrevet i kapittel 5.3. Usikkerhetene i figur 3.5 er fra online-forsøk ved OCL. Aktivitetsmengden i fasene vil være avgjørende for usikkerheten. Denne varierer, og det går frem av figuren at forsøk med samme D-verdi vil kunne ha svært forskjellig usikkerhet. I batch-forsøk er aktiviteten gjerne høyere, disse vil som regel ha en lavere usikkerhet enn online-forsøkene.



Figur 3.5: Observert statistisk usikkerhet i resultater fra online-forsøk sammenliknet med feil grunnet faseurenhet på 0,5 %.

Usikkerhetene i resultatene er beregnet fra formel 3.5. Volumavlesningsfeil settes til 1 mL for volumer >50 mL. For batchforsøk hvor volumene er 2-3 mL, er automatpipetter brukt. Volumfeilen her anses som ubetydelig og tas ikke hensyn til. Ved flere replikater brukes gjennomsnittsverdien. Beregning av usikkerhetene er vist i appendix.

Flere kilder til systematiske feil i dataene kan nevnes, blant annet tellegeometri på detektorene. Forskjellige volumer vann- og organisk fase er talt. Volumforskjellen justeres for ved utregning, men forskjellig tellegeometri vil gi et feilbidrag. Små variasjoner i

væskestrømmene gir forskjellige forhold for miksing av væskefasene, men feilkilden antas å være minimal. Små variasjoner i konsentrasjoner av løsningene anses som neglisjerbart.

For at måledataene skal være sammenliknbare er det viktig at prøvene er talt like lenge. Desintegrasjon underveis i målingen gjør at det også er viktig at prøvene er talt innenfor samme tidsrom etter endt oppsamling. Varierende aktivitet i de forskjellige prøvene vil gi forskjellig ”dødtid” på detektorene – metning av detektormaterialet slik at det blir et lite opphold i tid hvor detektoren ikke får talt all aktivitet. Etter en gitt telletid vil derfor ”live time”, tiden detektoren faktisk har brukt til telling, være kortere enn den fastsatte telletiden, avhengig av hvor mye dødtid aktivitetsmengden forårsaket. Dette justeres for ved analyse av dataene hvor alle telletall normeres til 600 sek. I noen forsøk er ”live time” imidlertid fiksert til 600 sek, det er da gått lenger tid enn 600 sek siden endt oppsamling, og aktiviteten i siste del av målingen vil være lavere enn den er innenfor 600 sek-intervallet det er ønskelig å telle over. Med halveringstider i det aktuelle området (2,25-5,5 timer) er feilen på maksimalt 0,2 % og vurderes som neglisjerbar.

## 4 GSI-eksperiment

Et fullskala SISAK-eksperiment med  $\alpha$ -emitterende isotoper av osmium ble utført ved GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH i Darmstadt. Det kjemiske systemet utviklet for SISAK-eksperimenter med Hs [18] ble benyttet. Eksperimentet fungerte som et pilotforsøk hvor SISAK-apparaturen for første gang ble brukt med preseparasjon i TASCA, med samme eksperimentelle oppsett og utførelse som i et fremtidig Hs-eksperiment.

### 4.1 Bakgrunn for eksperimentet

Resultater fra OCL skulle reproduseres i et fullskala SISAK-eksperiment som forberedelse til et eventuelt transaktinideeksperiment med hassium. Et transaktinideforsøk ved en tungioneakselerator byr på store utfordringer i forhold til forsøk med de lettere homologene ved OCL. Utprøving av SISAK-oppsettet, og forhold som transporttid og deteksjon må kartlegges før et eventuelt hassiumforsøk.

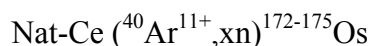
Preseparasjon av produkter fra kjernereaksjonen har ikke tidligere vært gjort ved GSI med SISAK-oppsettet, og forsøket var også et pilotforsøk med hensyn på dette. Mengden uønsket bakgrunnsaktivitet reduseres dramatisk ved bruk av preseparator.

I et transaktinideforsøk er deteksjon av produktkjernene vanskelig. Et par desintegrasjoner i timen kan ikke måles ved gammaspektroskopi, bakgrunnen vil ikke kunne reduseres nok til å i det hele tatt få noe informasjon om gammalinjene til disse nuklidene. De kan kun identifiseres ved alfaspektroskopi. Alfaenergiene til disse nye nuklidene er funnet ved generiske sammenhenger, det vil si deteksjon av datterprodukter i flere ledd i desintegrasjonsskjeden. Alfaenergier kan beregnes teoretisk ganske nøyaktig, og koincidensmåling hvor etterfølgende, kjente datterprodukter også detekteres gir en sikker identifikasjon. Lite kartlagte nuklider som transaktinidene kan altså kun identifiseres ved sine alfa-energier, og da bare i generisk korrelasjon med sine datterprodukter. Det er derfor viktig at det kjemiske systemet fungerer med alfaemitterende isotoper.

Gruppe VIII-grunnstoffer har en godt egnet kjemi for denne type forsøk ved at de danner gassfase tetraoksider. Med  $O_2$  i gasstrømmen dannes  $OsO_4$ , og uten klustere i gasstrømmen vil ikke produkter i annen fase kunne fraktes videre. Os er det eneste grunnstoffet av de aktuelle grunnstoffene for dannelse med evne til å danne gassmolekyler, og transporten er således svært selektiv.

## 4.2 Produksjon av aktivitet

Kortlivede,  $\alpha$ -emitterende osmiumisotoper ble produsert ved UNILAC<sup>5</sup>, tungioneakseleratoren ved GSI. UNILAC er en lineærakselerator, og kan akselerere ioner i masseintervallet fra protoner helt til uran. Et tynt target bestående av naturlig cerium bestråles og Os dannes ved kjernereaksjonen:



Prosjektilenergien beregnes for best utbytte, i dette tilfelle 6 MeV/u. Den alfaemitterende isotopen  $^{172}\text{Os}$  er den ideelle for SISAK, men også andre av de dannede osmiumisotoper ble benyttet i analyse, blant annet  $^{173}\text{Os}$  og  $^{174}\text{Os}$ .

## 4.3 Preseparasjon og transport

Partikkelenergi beregnes for å gi optimale forhold for dannelselse av ønskede nuklider, men det vil alltid dannes til dels store mengder biprodukter. Disse vil gi uønsket aktivitet som bakgrunn og forvansker deteksjonen. Spesielt i transaktinideforsøk hvor produksjonsraten er svært lav er det nødvendig å få separert ut mest mulig uønskede biprodukter før produktstrømmen når det eksperimentelle oppsettet. Etter kjernereaksjonen ledes derfor produktene til TASCA for preseparasjon. Ved instilling av magnetene velges ønskede produktkjerner som transporteres videre til RTC. Fra RTC fraktes osmiumnuklidene i en gassjet bestående av 10 %  $\text{O}_2$  og 90 % He. For komplett oksidasjon til det flyktige spesiet  $\text{OsO}_4$  går gassjeten gjennom en ovn hvor den varmes til  $600^\circ\text{C}$ .

Forsøket var ikke optimalisert med hensyn på transporttid, det ble blant annet benyttet et RTC med forholdsvis stort volum, noe som fører til lang transporttid til det kjemiske oppsettet.

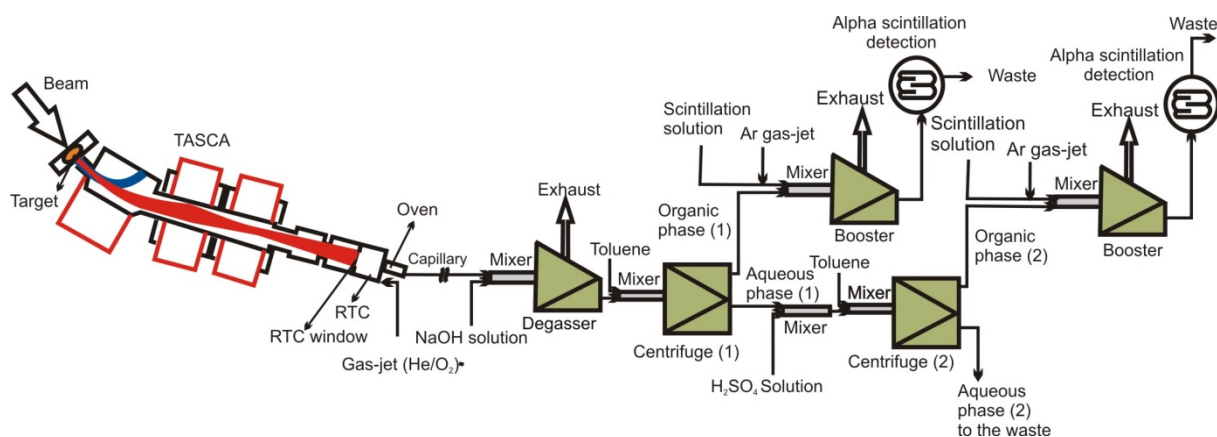
## 4.4 Det eksperimentelle oppsettet

Gassjeten fra RTC ledes gjennom mikser og avgasser, hvor Os-aktiviteten løses i vannfasen. Vannfasen ledes så til en SISAK-sentrifuge hvor den blandes med organisk fase i en mikser før sentrifugering. Organisk fase ledes gjennom deteksjonsscellen for væskescintillasjon. Vannfasen ledes gjennom ytterligere en centrifuge for overføring av aktivitet til organisk fase før også denne ledes til deteksjon. Begge fraksjoner går gjennom en ”booster” før deteksjon. Denne fungerer som et ekstra pumpetrinn. I tillegg mikses væskene med scintillasjonsløsning, og Ar-gass fjerner uønskede spesier som kan fungere som quencher.

---

<sup>5</sup> Universal Linear Accelerator

I forsøk ved OCL måles hovedsakelig gammastråling. Når deteksjon skal skje ved  $\alpha$ -spektroskopi oppstår flere vanskeligheter. En overflatedetektor for  $\alpha$ -spektroskopi vil gi god energiopløsning, men krever prøveopparbeidelse ved avdamping av løsemiddel. Dette tar verdifull tid. I tillegg er telleeffektiviteten en begrensning med overflatedetektorer. SISAK er derfor koplet til scintillasjonsdetektorer som måler væskestrømmen fortløpende og med høyere telleeffektivitet. Et nytt problem melder seg imidlertid for deteksjon i vannfasen, vann vil i væskescintillasjon fungere som "quencher" og effektivt stoppe signaler fra scintillatorvæsken. For deteksjon av vannfasen er det derfor nødvendig med et ekstra ekstraksjonstrinn hvor aktiviteten overføres til organisk fase før den ledes til detektorene. Det totale eksperimentelle oppsettet er vist i figur 4.1.

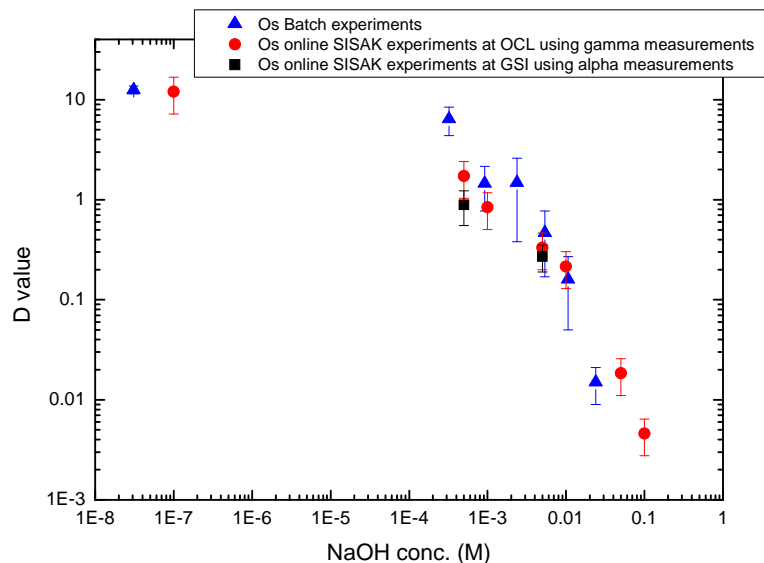


Figur 4.1: Det eksperimentelle oppsettet ved GSI-eksperimentet (figur fra [18])

## 4.5 Resultater

### 4.5.1 Resultater fra $\alpha$ -spektroskopi

$\alpha$ -analyse ble utført for å reprodusere D-verdier for osmium fra forsøk ved OCL. Resultatene fra forsøket viser god overensstemmelse med gammamålingene fra OCL, noe som går frem av figur 4.2. Forsøket viste altså at et TASCA-SISAK forsøk i prinsippet er gjennomførbart med hassium. Detaljer fra  $\alpha$ -analysen, og resultatene, presenteres i en egen artikkel av Samadani et.al [31], og diskuteres ikke nærmere her.



Figur 4.2. Sammenlikning av resultater fra GSI med OCL-resultater (fra [31])

#### 4.5.2 Gammaanalyser fra forsøket.

Under forsøket ble det tatt opp gammaspektre med tanke på å oppnå data om halveringstider, gammaintensiteter o.l i en del av periodesystemet som ikke er altfor velkjent. Ved analyse av disse ble det fort fastslått at korte halveringstider, samt lave telletall gjorde det vanskelig å få informasjon om både halveringstider og intensiteter. Kjente halveringstider kunne dårlig reproduseres fra dataene, langt mindre intensiteter av gammalinjene. En del konkrete ting noteres som forbedringspotensiale til et tilsvarende forsøk med Sg's homologer;  $\gamma$ -måling av større volum løsning, ledet gjennom et kveilet kapillær plassert foran HPGe-detektorene, kan gi tilstrekkelig  $\gamma$ -telling for å utføre analyser. Denne teknikken ble forsøkt i eksperimentet, men med måling på et større volum vil flere  $\gamma$ -kvant detekteres. Også oppsamlede kvanta ble forsøkt målt. Denne teknikken vil gi flere tellinger dersom flere parallelle målinger foretas, heller enn å måle et kvanta i lang tid som det ble gjort i dette eksperimentet.

#### 4.5.3 Bestemmelse av transporttid og degassereffektivitet.

Utbyttet fra gasjeten er av stor interesse ved et slikt forsøk. Ved å samle aktivitet på en  $\sim 5 \times 10$  cm stor Al-folie, festet i RTC-kammeret, fås et mål på den totale mengden aktivitet produsert. Av dette er det bare en del som når frem til apparaturen. Fordelen med Os-forsøket er at det er kun  $\text{OsO}_4$  som transporteres gjennom gassjeten. Re og W, som Os desintegrerer videre til, vil også til en viss grad produseres i kjernereaksjonen, og vil også kunne passere

preseparatoren. Re og W vil ikke transporteres i gassjeten, men vil detekteres som datterprodukter fra Os. De aktuelle Os-isotopene har for kort halveringstid til å kunne detekteres i særlig grad, men Re og W, som utelukkende vil eksistere som datterprodukter da de ikke kan transporteres på egenhånd, vil gi informasjon om mengden Os som har vært til stede. Sammenlikning av aktiviteten avsatt på Al-foliene og aktivitet fra avgasser kan derfor gi informasjon om i hvilken grad Re og W dannes som biprodukter. Al-foliene fra RTC ble løst i 120 mL NaOH-løsning, prøvene fra avgasser var 120 mL. Bestrålingstiden var 10 min for begge. Tid fra endt bestråling til målingene begynte var lik. At alle parameterne er like gjør at resultatene er direkte sammenliknbare og utbyttet kan leses av som fraksjonen som når avgasser, justert for desintegrasjon i gasjeten. Ved å se på de fototoppene med best statistikk regnes fraksjonen ut. Tabell 5.1 viser tellinger fra datterprodukter av  $^{174}\text{Os}$  og  $^{173}\text{Os}$ .

Tabell 5.1 Tellinger i forskjellige topper i spekteret.

	174-Re		173-W		174-Re		173-W		173-W	
Spekter	113 keV	±	131 keV	±	243 keV	±	458	±	623	±
MSS211NaOH	445	25	481	26	752	30	903	32	231	17
MSS212NaOH	395	23	376	23	673	28	840	30	178	16
MSS214NaOH	411	23	366	23	660	28	811	30	215	16
MSS208Al	1143	45	1919	32	1752	34	4269	69	839	36
MSS209Al	1155	46	1930	54	1844	51	4594	72	964	37
MSS210Al	1211	46	2124	55	1729	50	4552	72	925	37

Summen av tellinger for hver isotop i alle NaOH-spektre deles på summen av tellinger for hver isotop i Al-spektre, og fraksjonen som kommer gjennom degasser oppgis i tabell 5.2.

Tabell 5.2. Fraksjon Os som når avgasser

	Sum $^{174}\text{Re}$	±	Sum $^{173}\text{W}$	±
Sum tellinger fra degasser	601	64	792	73
Sum tellinger fra Al-foil	1519	111	3801	162
Fraksjon som når degasser	<b>0,395</b>		<b>0,208</b>	

Transporttid gjennom gassjeten er ukjent. Transporttid fra RTC gjennom en detektorcelle og til detektor er målt til ~60 s [31]. Transporttid fra RTC kun gjennom gassjet og degasser er mindre enn det. Ved å ta hensyn til at Os-isotopene har forskjellig halveringstid, og at forskjellig fraksjon 174-Os og 173-Os vil komme gjennom gassjeten før desitegrasjon, kan transporttiden beregnes. Til grunn ligger da en antakelse om at det også på Al-folien er kun datterprodukter og at altså ingen av disse dannes direkte i kjernereaksjonen. En annen antakelse er at all Os fraktes med gasjeten. Ved å benytte at

$$\frac{R_{174,deg\ asser}}{R_{173,Al-foil} * 0,5^{t/45s}} = \frac{R_{173,deg\ asser}}{R_{173,Al-foil} * 0,5^{t/22,4s}}$$

hvor R er telletall for henholdsvis  $^{174}\text{Re}$  og  $^{173}\text{W}$  fra degasser og Al-foil, beregnes transporttiden til 41 sekunder.

Med bestemt transporttid kan den samlede effektiviteten for RTC, gasjet, og degasser beregnes:

$$\frac{R_{174,deg\ asser}}{R_{173,Al-foil} * 0,5^{41/45s}} = \frac{R_{173,deg\ asser}}{R_{173,Al-foil} * 0,5^{41/22,4s}} = 0,75$$

Effektivitetsmålinger av degasseren fra OCL ligger på ~70-80%, så dette er et troverdig tall. Ut i fra den gode overensstemmelsen med effektivitetsmålingene fra Oslo kan det konkluderes med at antakelsene som legges til grunn er gode. Dersom det hadde blitt produsert datterprodukter direkte i noen særlig grad ville dette gitt høyere telletall fra Al-foilen, og degassereffektiviteten ville ha blitt beregnet til lavere. Ufullstendig transport av Os i gasjeten ville gitt færre tellinger fra degasseren og også gitt lavere beregnet degassereffektivitet. Den beregnede effektiviteten på 75% betyr altså at de observerte telletallene fra RTC ikke kan inneholde særlige mengder av direkte produsert Re og W. Dette er et godt resultat utfra hensikten om å bruke TASCA til fremtidige SISAK-forsøk.

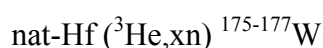


## 5 Eksperimentelle metoder i OCL-eksperimenter

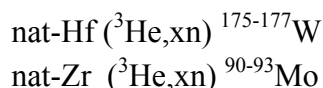
Ekstraksjon av gruppe 6-grunnstoffene Mo og W fra svovelsyre med trioktylamin som ekstraksjonemiddel er utført under forskjellige konsentrasjonsforhold. Radioaktive nuklider av grunnstoffene er brukt i subtracerkonsentrasjoner. D-verdiene fra ekstraksjon fastslås fra målt radioaktivitet, ved gammaspektroskopi.

### 5.1 Fremstilling av nuklider

De radioaktive isotopene av W og Mo brukt i forsøkene er i hovedsak produsert i kjernereaksjoner ved Oslo syklotronlaboratorium (OCL), ved bestråling med 45 MeV  $^3\text{He}$ . W-isotoper er innledningsvis produsert ved bestråling av et Hf-target, ved reaksjonen



Senere er et blandet target tatt i bruk. To metallfolier festes på targetholderen i forhold 1:1 slik at begge bestråles. Metallfolier bestående av naturlig Hf og naturlig Zr er benyttet. Bestråling med  $^3\text{He}$  gir isotoper av begge grunnstoff:



De produserte nuklidene transporteres gjennom et kapillær med He-gassjet. KCl-klustere oppvarmet til 660 °C danner aerosoler som tilføres gassjeten, som nuklidene absorberes på.

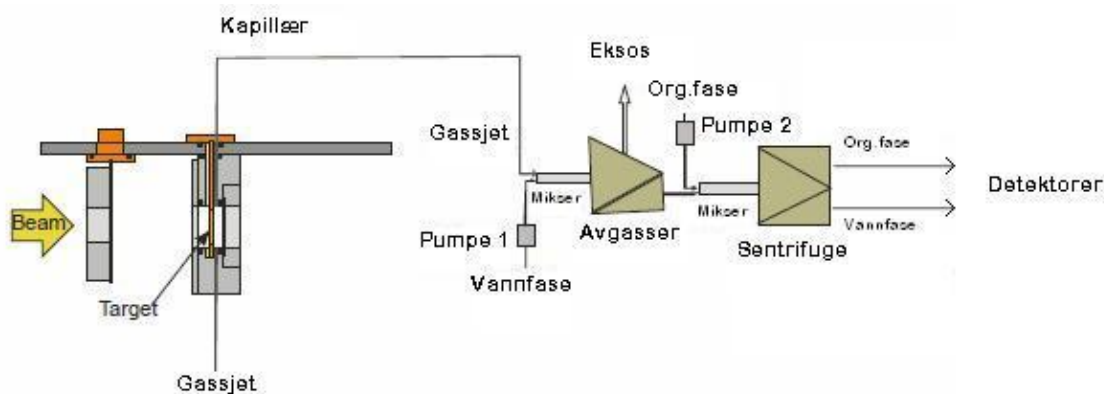
$^{99}\text{Mo}$  ble forsøkt eluert fra en  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -generator. Generatoren består av en Al-kolonne med bærer-fri  $^{99}\text{Mo}$ . Desintegrasjon av  $^{99}\text{Mo}$  gir  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  som elueres med NaOH på formen  $\text{TcO}_4^-$ . I basisk løsning elueres også  $^{99}\text{Mo}$  til en viss grad. Den kjemiske formen er antakelig en polymerforbindelse, som viste seg uegnet for forsøkene. Base brukt i elueringen vil kunne interferere med det kjemiske systemet og er også uheldig. Resultatene fra ekstraksjon med  $^{99}\text{Mo}$  fra generatoren viste fullstendig ekstraksjon til organisk fase. Dette stemmer ikke med andre resultater, og metoden anses som uegnet.

### 5.2 Løsninger

Alle vandige løsninger er laget fra Millipore type 2-vann, og alle uorganiske kjemikalier er av analytisk kvalitet. Toluen har en renhet på > 99 %, trioktylamin > 98 %.

### 5.3 Batch/online

SISAK-apparaturen for kontinuerlig ekstraksjon er et såkalt online-system. Dannet aktivitet ledes direkte til kjemioppsettet, og gasstrøm, væskestrøm, miksing og sentrifugering av fasene er kontinuerlig. Dette gir de beste forutsetninger tidsmessig for et transaktinideforsøk, og det kjemiske systemet tilpasses online-forsøk.



Figur 5.1 Det kjemiske oppsettet benyttet i OCL-forsøk.

For å få en første oversikt over variasjon i D-verdi med varierende konsentrasjoner, tilsatt oksidasjonsmiddel og for å se på likevekt er det utført "batch"-forsøk. Med begrepet "batch" forstås at aktiviteten er skaffet til veie på forhånd, ved f.eks nøytronaktivering, eller som her, OCL-produsert aktivitet samlet over tid. Aktivitet samles fra syklotronen enten ved å kjøre gassjeten gjennom et filter for så å løse aktiviteten i vandig løsning, eller gjennom SISAK-avgasser ved å kjøre samme løsning gjennom mange ganger, i "loop", og på den måten oppkonsentrere aktiviteten. Batchforsøk kan så utføres i reagensglass. Vannfase overføres reagensglasset sammen med likt volum organisk fase, vanligvis 3 mL. Risting er utført manuelt eller ved mekanisk risting i en Vortexrister. Separasjon i 60 sekunder ved sentrifugehastighet på 4000 omdreininger/min etterfølges av overføring til telleglass for deteksjon.

Batch-forsøk gir ikke identiske forhold med online-forsøk. Oppsamlet aktivitet fra gassjeten gir kjemisk like spesier, i motsetning til aktivitet skaffet til veie på annen måte, men forskjeller finnes fortsatt. Den lange kontaktiden mellom metallspesiene og vannfasen muliggjør langsomme reaksjoner, som f.eks hydrolysereaksjoner. Miksing i SISAK-miksere er optimalisert for best mulig fasekontakt, miksing i reagensglass vil gi langt dårligere forhold for overføring mellom fasene.

Presenterte data er resultater fra online-forsøk med mindre annet er angitt.

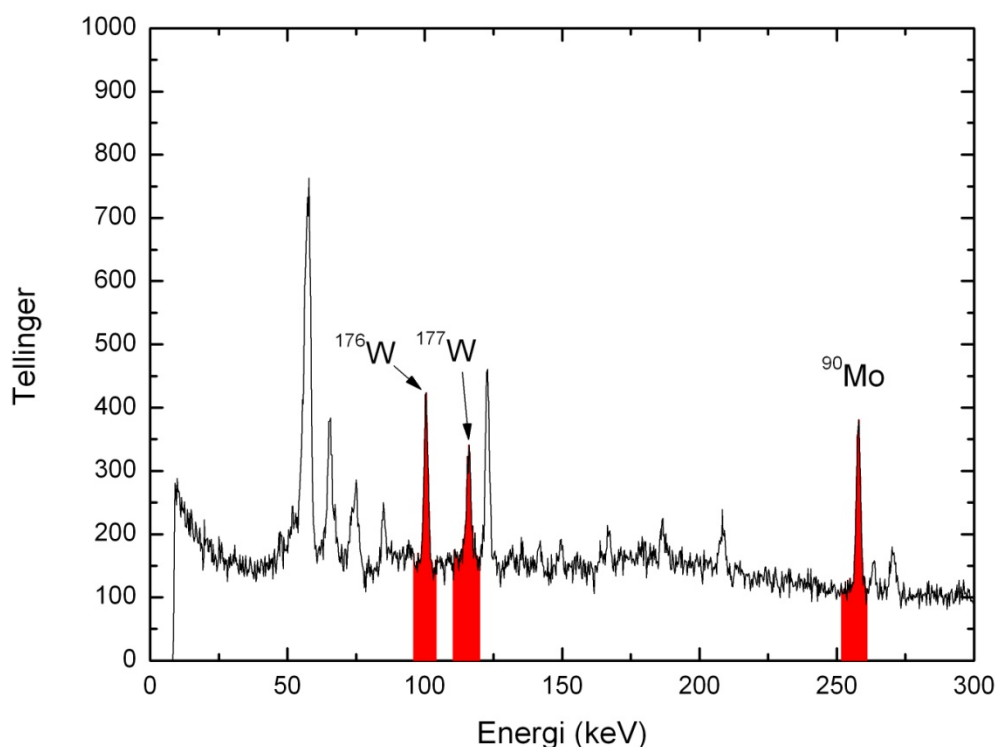
## 5.4 Deteksjon

D-verdi er beregnet fra den målte aktiviteten i organisk- og vannfase. Gammaemisjon fra fasene måles i "high-purity germanium"-detektorer (HPGe-detektorer). Antall detekterte gammakvant er proporsjonal med antall atomer i fasen. Telletallet i en fase er derfor et mål på konsentrasjonen i fasen, og de normaliserte telletallene settes direkte inn i utregningen av D-verdi (beskrives i kapittel 3).

Ved å måle aktiviteten er det den totale analytiske konsentrasjonen i fasene som måles, det skilles ikke mellom forskjellige spesier.

## 5.5 Spekteranalyse

Analyse av  $\gamma$ -spektrene viser sammensetningen av produktene fra syklotronen. Mange W- og Mo-topper kan identifiseres, men for mange av dem er usikkerheten stor ved moderat lave telletall. Et utvalg på to W-topper og én Mo-topp brukes til å beregne resultatene fra forsøkene. De to W-toppene som brukes utgjør ~60 % av den totale W-aktiviteten i spekteret. Mo-toppen utgjør ~80% av den totale Mo-aktiviteten i spekteret. De utvalgte fototoppene vises i figur 5.2.



Figur 5.2: Gammaspekter fra bestrålt Zr/Hf-target.



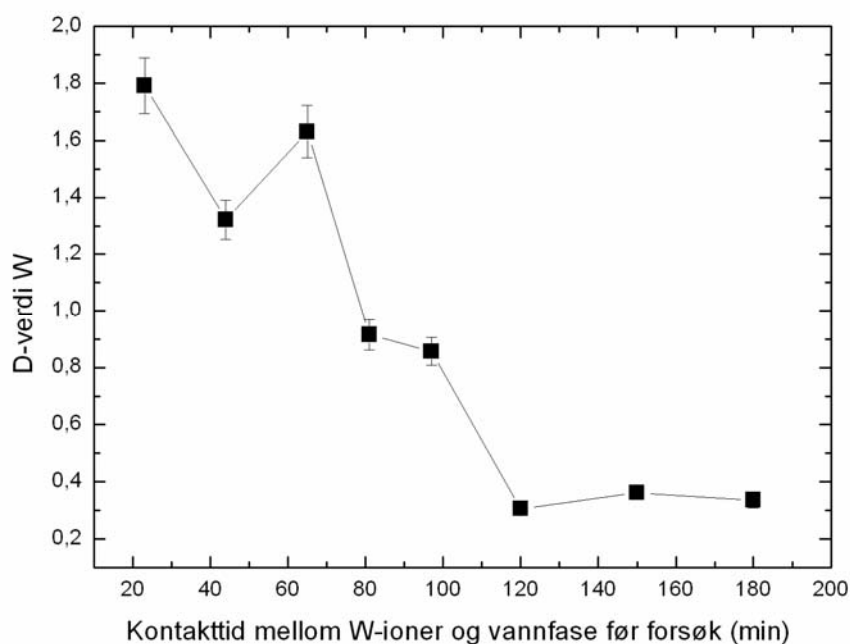
## 6 Resultater og diskusjon

### 6.1 Oksidasjonstrinn

Molybden- og wolfram-spesiene er som nevnt vanskelige å karakterisere. Utfra den kjente vandige kjemien kan det antas at oksidasjonstrinn II og III er lite sannsynlig på grunn av manglende wolframforbindelser. En første antakelse er at de dannede spesiene har oksidasjonstrinn VI, som er det mest stabile for gruppen. I tidligere arbeid med homologkjemi betraktes Mo, W og Sg som hovedsakelig +6-spesier og stabile i ikke-komplekserende løsning [17, 27]. Det kan imidlertid ikke utelukkes uten videre at ikke forbindelser i oksidasjonstrinn IV dannes, som det nest mest stabile oksidasjonstrinnet.

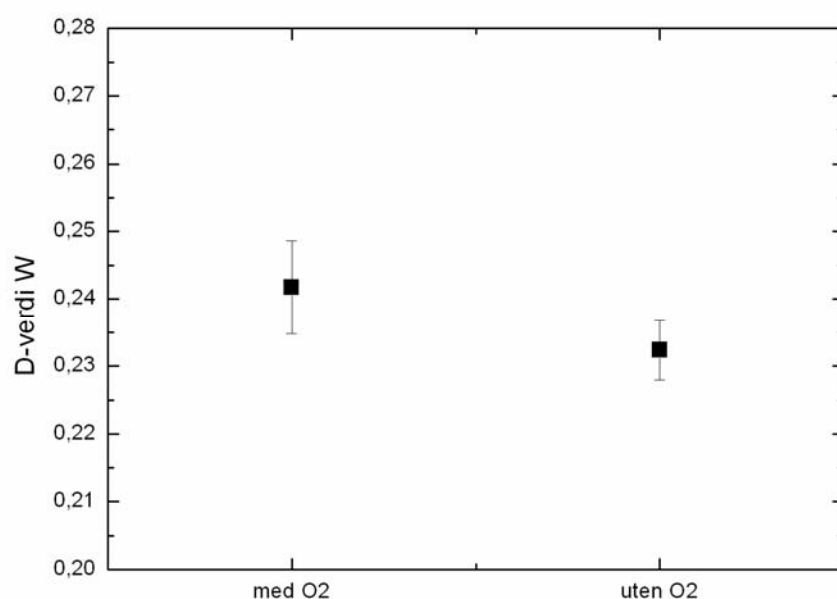
For å oppnå informasjon om hvilke oksidasjonstrinn som dannes, gjøres eksperimenter med tilsatt oksidasjonsmiddel. Med VI som mest stabile oksidasjonstrinn burde oksidering til  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$  være mulig under gode oksidative forhold. Endring i D-verdier fra eksperimenter uten oksidasjonsmiddel vil indikere at metallionene er blitt oksidert fra et oksidasjonstrinn  $< \text{VI}$ . Dersom forsøkene gir entydige resultater og ikke kompliserer praktisk eller kjemisk vil det være naturlig å innarbeide oksidasjon som en fast del av det kjemiske systemet. Det understrekes at forsøk med oksidering er gjort som batchforsøk, og ikke nødvendigvis er gyldige for on-line SISAK-forsøk.

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  ble forsøkt som oksidasjonsmiddel i forsøk med W, tilsatt til  $10^{-4}$  M. Forsøkene ble utført med økende kontakttid med  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ : oppsamlet aktivitet på et filter ble løst i en løsning av 0,01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , og forsøk utført fortløpende. Kontakttid mellom metallionene og løsningen økte med forsøksnummer fra ~20 minutter til ~90. D-verdi viste seg avtakende etter hvor lang tid metallionene hadde vært i kontakt med løsningen. I et sammenlikningsforsøk ble aktiviteten samlet direkte i  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -løsning. Kontakttiden med løsningen var da fra ~120 – 180 minutter, og D-verdiene varierte lite. Variasjon med økende kontakttid er illustrert i figur 4.1. Avtakende D-verdi med økende kontakttid tyder på en reaksjon med langsom likevektsinnstilling. En svakt forhøyet D-verdi etter at likevekt er innstilt, i forhold til D-verdi for forsøk uten tilsatt  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , kan tyde på at metallionene har vært delvis i lavere oksidasjonstrinn enn VI. Den langsomme kinetikken gjør uansett reaksjonen uegnet.



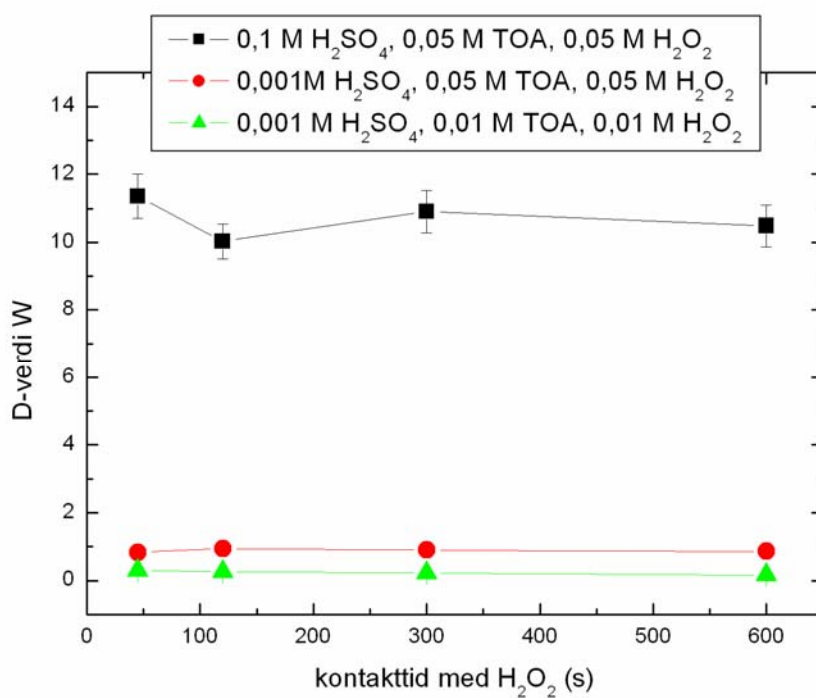
*Figur 4.1: Batchforsøk med W:; 0,01 M  $H_2SO_4$  og 0,1 M TOA med  $10^{-4}$  M  $Ce(SO_4)_2$  tilsatt som oksidasjonsmiddel. Variasjon av D-verdi som funksjon av kontakttid mellom dannet W og vannfase før ekstraksjonsforsøk.*

Et annet utgangspunkt for forsøk med oksidasjonsmiddel er gassjeten, hvor  $O_2$ -gass kan blandes i He-gassen. Forsøk med gassjet bestående av 10 %  $O_2$  og 90 % He vises i figur 4.2. D-verdien endres ikke. Kald  $O_2$ -gass må betraktes som milde oksiderende forhold. Dersom W i lavere oksidasjonstrinn har vært tilstede har ikke dette vært tilstrekkelig til at de ble oksidert.



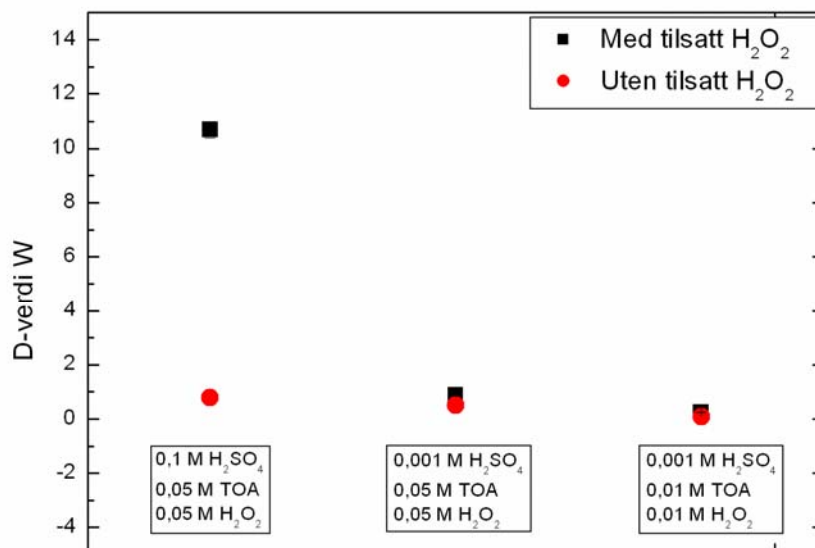
Figur 4.2: Batchforsøk med W: 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> og 0,1 M TOA i toluen, med O<sub>2</sub> i gassjeten, sammenliknet med forsøk uten oksidasjonsmiddel.

Oksidasjon er også forsøkt med tilsatt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Figur 4.3 viser D-verdi ved tilsatt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for forskjellige konsentrasjoner.



Figur 4.3: Batchforsøk med W: Figuren viser D-verdi som funksjon av kontaktid mellom vannfase og H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, for forskjellige konsentrasjoner.

I figur 4.4 sammenliknes disse med D-verdier for tilsvarende systemer uten oksidasjonsmiddel.



Figur 4.4: Batchforsøk med W: Sammenlikning av D-verdi med og uten tilsatt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for forskjellige konsentrasjoner.

D-verdien øker betydelig for ekstraksjon fra 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Det er imidlertid vanskelig å slå fast om dette skyldes oksidasjon eller om H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deltar i kjemien på noen annen måte. Tilsvarende økning i D-verdi ved tilsatt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> er observert ved ekstraksjon av wolfram med aliquat 336 [6]. Her antas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> å delta i kompleksdannelse for Ta og Nb. Økning i D-verdien for W kan skyldes oksidasjon, men H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> har gode kompleksende egenskaper som også kan være årsaken.

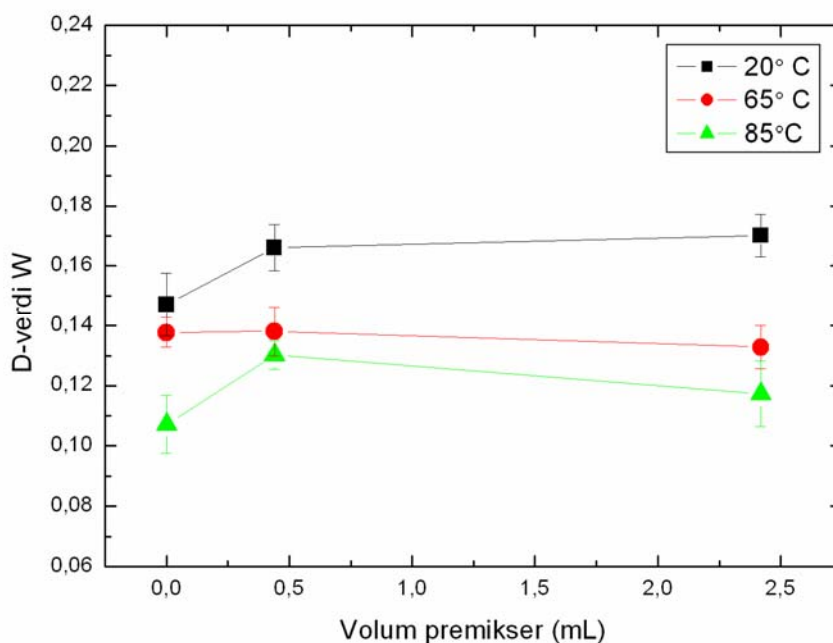
Utifra de utførte forsøkene kan ikke oksidasjonstrinn fastslås med sikkerhet. I det følgende vil det antas oksidasjonstrinn VI for spesiene.

## 6.2 Likevektsinnstilling

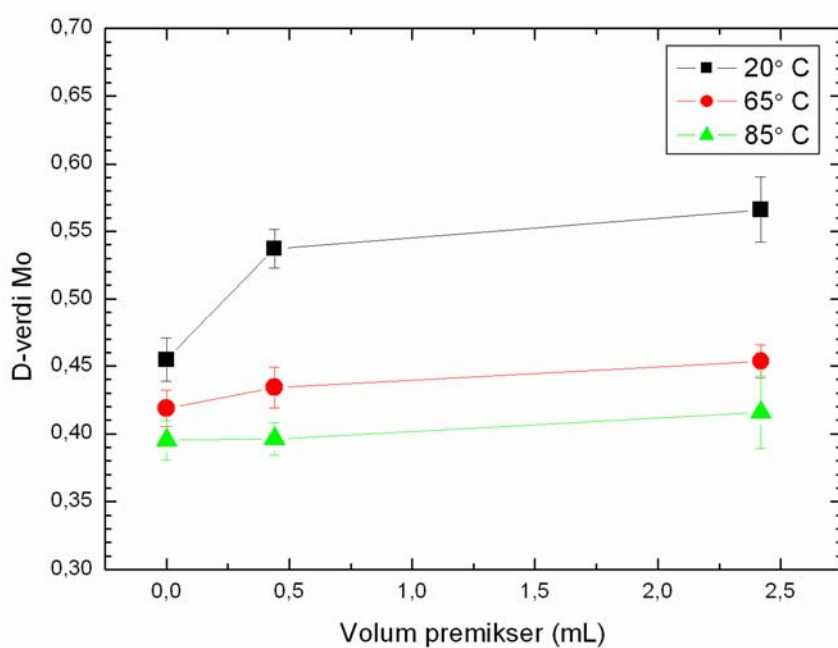
Overføring mellom fasene ved reaksjon med trioktylaminet har mulighet til å skje kun når fasene kontaktes ved miksing. Den korte miksetiden av fasene gjør at kinetikken i kjemien er svært viktig. Det er likevektstilstander som ønskes undersøkt, og derfor viktig å oppnå likevekt før fasene separeres. D-verdi for ekstraksjonen vil øke med miksetiden til likevekt er innstillt. For å undersøke om systemet er i likevekt varieres mikservolum, og dermed



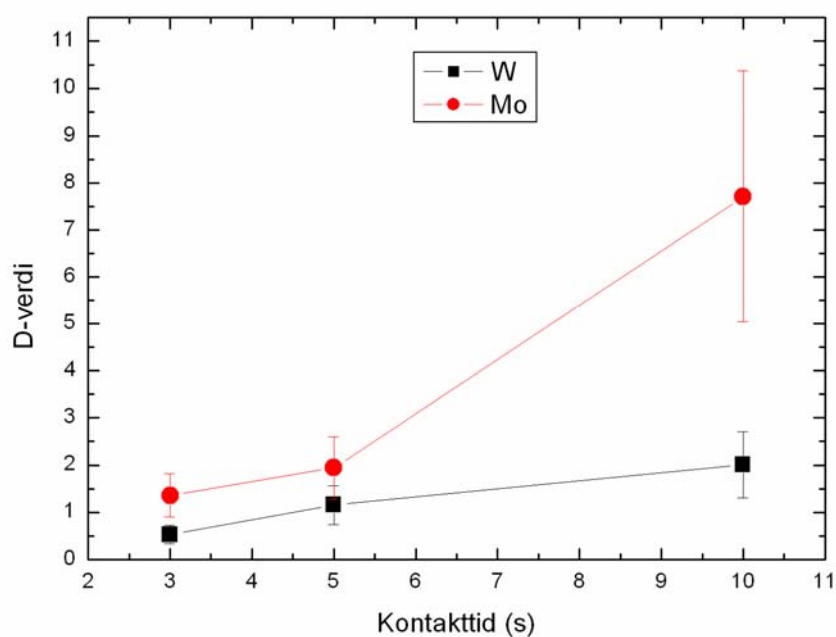
kontakttiden mellom fasene. Tettpakket PEEK-ull sørger for kraftig miksing av fasene. Oppholdstiden i mikserne med samme tetthet av PEEK-ull, men med større volum, vil være lenger og gi bedre miksing av fasene. D-verdi ved variasjon av mikselengder i SISAK-forsøk, er vist for W i figur 4.5, og for Mo i figur 4.6. D-verdi som funksjon av kontakttid (ristetid) i batch-forsøk, er vist i figur 4.7.



Figur 4.5: D-verdi som funksjon av mikserlengde for W.



Figur 4.6: D-verdi som funksjon av mikserlengde for Mo



Figur 4.7: D-verdi som funksjon av kontaktid mellom fasene i batchforsøk

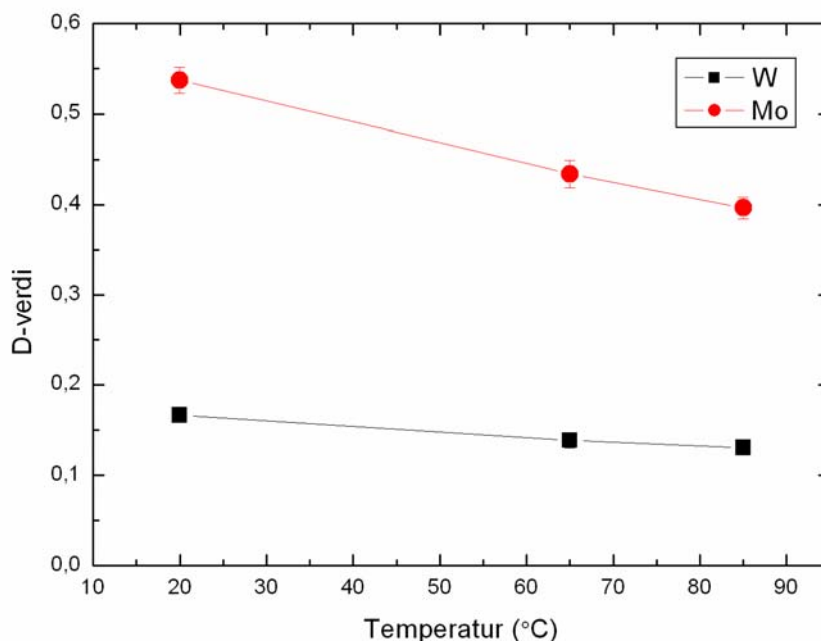
I batch-forsøkene øker D-verdi markant når kontakttiden mellom fasene økes fra 3 til 10 sekunder (figur 4.7). I sammenlikning med on-line forsøk kan ikke kontakttiden i batch-forsøk relateres direkte mikservolumet i SISAK-forsøk. Overføringen av et løst stoff fra en

fase til en annen vil være proporsjonal med kontaktflaten mellom fasene, og tiden de er i kontakt. Kraftigere miksing av fasene vil gi mindre dråper og større kontaktflate. SISAK-miksere pakket med PEEK-ull er utviklet med hensyn på stor kontaktflate. Overføringsmuligheten mellom fasene vil være langt større i en SISAK-mikser enn et reagensglass som ristes. Økt mikservolum gir ikke en tilsvarende økning i D-verdi, og likevekt er antatt innstilt.

Økningen i D-verdi med økt ristetid i batch-forsøkene reiser et annet interessant spørsmål. Hvis likevekt er innstilt i on-line forsøk må forskjellen mellom online- og batchforsøk tilskrives forskjeller i ekstraksjonsskjemien. I batchforsøk har metallionene vært lenge i kontakt med vannfasen, og andre reaksjoner med langsommere kinetikk kan ha utkonkurrert den initielle komplekseringen.

#### 6.4 Variasjon av temperatur

Figur 4.8 viser D-verdi som funksjon av temperatur ved ekstraksjon.

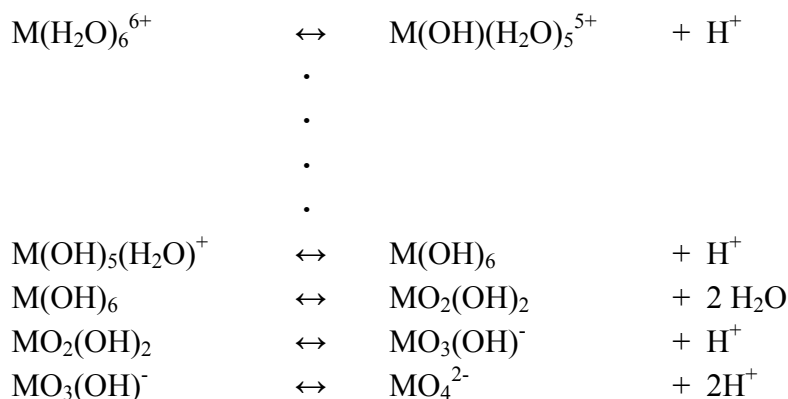


Figur 4.8: Endring i D-verdi med temperatur. Ekstraksjon med 0,5 M  $H_2SO_4$  og 0,05 M TOA.

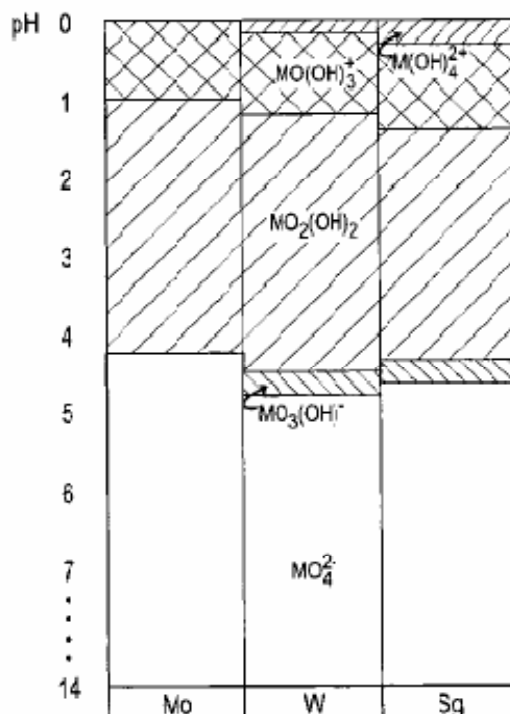
D-verdi avtar svakt med økt temperatur. Endringen er for liten til at den tillegges noen vekt i utviklingen av ekstraksjonssystemet.

## 6.5 Komplekseringskjemien i ekstraksjonssystemet

Når metallionene løses i vandig fase, vil det være en overvekt av vannmolekyler i løsningen, og  $[\text{SO}_4^{2-}]$  og  $[\text{HSO}_4^-]$  gitt av  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ . Utgangspunktet for vannløsning av metallionene i oksidasjonstrinn VI er  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ , hvor  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ . Hydrolyse av metallionene er en trinnvis prosess, fra kation til nøytralt spesie, og videre til anion:

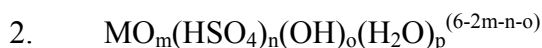
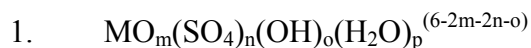


Teoretiske beregninger viser avtakende rekkefølge for hydrolyse fra kationiske til nøytrale spesier  $\text{Mo} > \text{W} > \text{Sg}$ , rekkefølgen for videre hydrolyse til anioniske spesier er beregnet å være  $\text{Mo} > \text{Sg} > \text{W}$  [27].

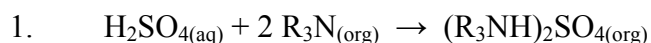


Figur 4.9: Dominerende gruppe 6-spesier ved varierende pH. Figur fra [27].  
Gjengitt med tillatelse fra V. Pershina.

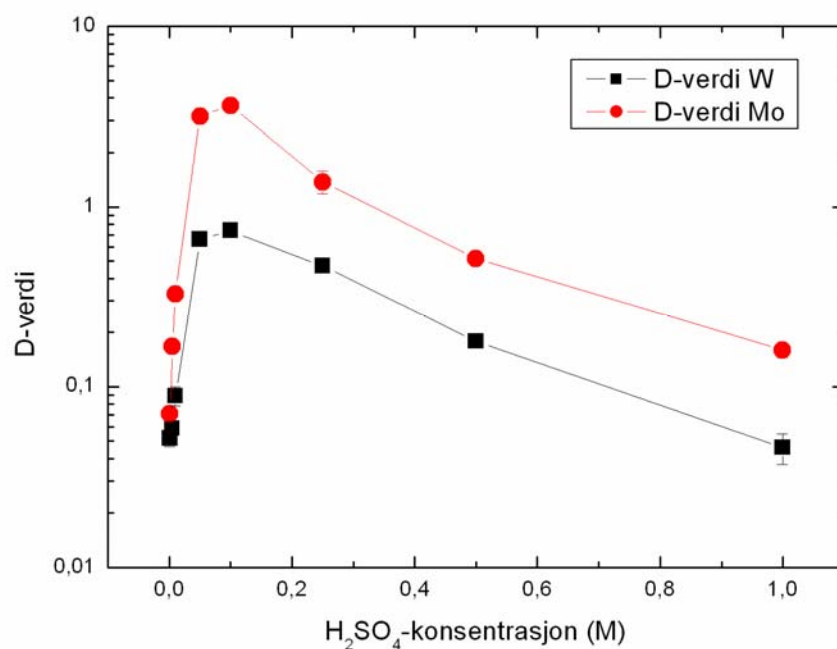
Figur 4.9 viser oversikt over dominerende spesier for varierende pH [27, 32]. Kompleksing skjer ved bytting av ligander. Hvilke komplekser som dannes er avgjørende for ekstraksjonskjemien, og det er denne initielle komplekseringen som er av interesse for sammenlikning av Sg med Mo og W. Bytting av ligander fra de foreslåtte kjemiske formene kan gi komplekser av formen:



Disse ekstraheres fra vannfasen av trioktylaminkomplekset. Trioktylamin opptrer som ekstraksjonsmiddel ved å først ekstrahere et syremolekyl. Ekstraksjon av svovelsyre med trioktylamin foregår i to trinn, ved dannelse av aminsulfat og aminbisulfat. For lave syrekonsentrasjoner foregår bare trinn 1 [33, 34]:



Aminene vil i kontakt med vannfasen bytte anion, og danne ekstraherbare ionepar med metallkomplekset. Likevekt for ekstraksjonen er innstilt og anionutvekslingen i aminet er etablert som en rask prosess. For økte syrekonsentrasjoner er konsentrasjonen av  $\text{SO}_4^{2-}$  og  $\text{HSO}_4^-$  økende i vannfasen, og ekstraksjon av disse vil dominere mer og mer. Metallkomplekset utkonkurreres som anion i aminkomplekset og forblir i relativt større grad i vannfasen. Avtagende ekstraksjon av metallene med økt  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -konsentrasjon vises i figur 4.10, hvor distribusjonsverdier for Mo og W i 0,05 M TOA i varierende syrekonsentrasjon er vist. Konsentrasjonen av  $\text{SO}_4^{2-}$  og  $\text{HSO}_4^-$  varierer forskjellig med  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -konsentrasjonen. Ved økning i den initielle  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -konsentrasjonen fra 0,02 M til 1 M er  $\text{SO}_4^{2-}$ -konsentrasjonen nærmest konstant, mens  $\text{HSO}_4^-$ -konsentrasjonen øker med ~en faktor 50 [6]. Aminets konkurrerende kompleksdannelse med  $\text{SO}_4^{2-}$  og  $\text{HSO}_4^-$  vil derfor skje i forskjellig grad ved forskjellige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -konsentrasjoner. I tillegg vil den initielle komplekseringen, mellom metallet og  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ , påvirkes av varierende konsentrasjon av disse. Begge disse faktorene virker inn på ekstraksjonskurvene i figur 4.10..



Figur 4.10: Ekstraksjonskurve for Mo og W.

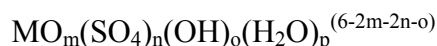
Ekstraksjonskurvene er parallelle, noe som tyder på samme type kompleksering og derfor samme oksidasjonstrinn. Økningen i kurven for økt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-konsentrasjon opp til 0,1 M bekrefter at aminets ekstraksjonsmekanisme starter med ekstraksjon av et syremolekyl. Lite tilgjengelige syremolekyler gir liten ekstraksjon.

For et komplekseringssystem hvor D-verdien bestemmes kun av den initielle komplekseringen av metallet, vil stigningen i kurven kunne si noe om spesier som dannes. I et system hvor endring i D-verdi også skyldes en konkurrerende prosess, som her, er det vanskelig å trekke informasjon om metallspesiet fra kurven.

I motsetning til de sparsommelige tilgjengelige data om monomerkjemi for gruppe 6, er slik kompleksering for gruppe 4-metaller bedre kartlagt. Teoretiske beregninger for kompleksdannelse i svovelsyre er sammenliknet med eksperimentelle data fra SISAK-forsøk med gruppe 4-metallene, Zr, Hf og Rf [35]. Sulfatkomplekser på formen M(SO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, hvor M står for Zr/Hf/Rf, dannes. H<sup>+</sup> i HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> fortrenses fra koordinasjonsområdet. Oksygen kan også inngå i kompleksene, og vann koordineres til. Gruppe 4-komplekser med sulfat har typisk koordinasjonsnummer 8. I likhet med gruppe 6-metaller danner disse polymere forbindelser, men i mindre grad. I makromengder er SO<sub>4</sub><sup>-</sup> bundet til to metallatomer, under dannelse av kjeder. I subtracerkonsentrasjoner hvor dette ikke er mulig, antas SO<sub>4</sub><sup>-</sup> å fungere som bidentat ligand slik at metallionet bindes til to av oksygenatomene. Dette gir et fullkoordinert kompleks på formen M(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>4-</sup>. Observerte dannelse av komplekser i [35] er imidlertid antatt å være hovedsakelig M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> og M(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Maksimal D-verdi for ekstraksjon av gruppe 4-metallene Zr og Hf i TOA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> inntreffer ved initiell konsentrasjon på 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [33, 34]. Økning av syrekonsentrasjonen utover dette, gir avtakende D-verdi, og tilskrives aminets

økende ekstraksjon av  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ . Det samme ser ut til å være tilfellet for gruppe 6-metallene [[36], figur 4.10].

Sammenlikning av gruppene viser likheter på flere måter, men også vesentlige forskjeller. Koordinasjonstall 8 er kjent også for noen  $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{VI}}$ -forbindelser. Ekstraksjonskurvene for gruppe 4- og gruppe 6-metaller følger samme trend, men har verdier i forskjellig størrelsesorden. Ekstraksjon under samme forhold som i figur 4.10 gir for gruppe 4-metallene Zr og Hf D-verdier på henholdsvis  $\sim 100$  og  $\sim 10$ . Gruppe 6 danner altså spesier som er mindre gunstige for ekstraksjon. En annen vesentlig forskjell mellom gruppene er at for gruppe 4 er D-verdi lavere i batch-forsøk. D-verdi avtar altså med kontakttiden, i motsetning til for gruppe 6-forsøk hvor D-verdi øker med kontakttiden. Med utgangspunkt i samme type kompleksring, hvor  $\text{SO}_4^-$  er bundet som bidentat ligand, vil Mo og W kunne danne liknende spesier som de observerte for gruppe 4. Di- og trisulfatene dannet av gruppe 4-metallene gir for gruppe 6 positive og nøytrale spesier, som ikke lar seg ekstrahere av trioktylamin. Først ved full  $\text{SO}_4^-$ -koordinering og dannelse av  $\text{M}(\text{SO}_4)_4^{2-}$  er ekstraksjon mulig. Mindre sannsynlighet for dannelse av tetrasulfatet vil forklare de lavere D-verdiene for sulfater av gruppe 6-metaller i forhold til gruppe 4. Den sterke tendensen til dobbeltbinding med oksygen kan gi spesier av type 1 over:



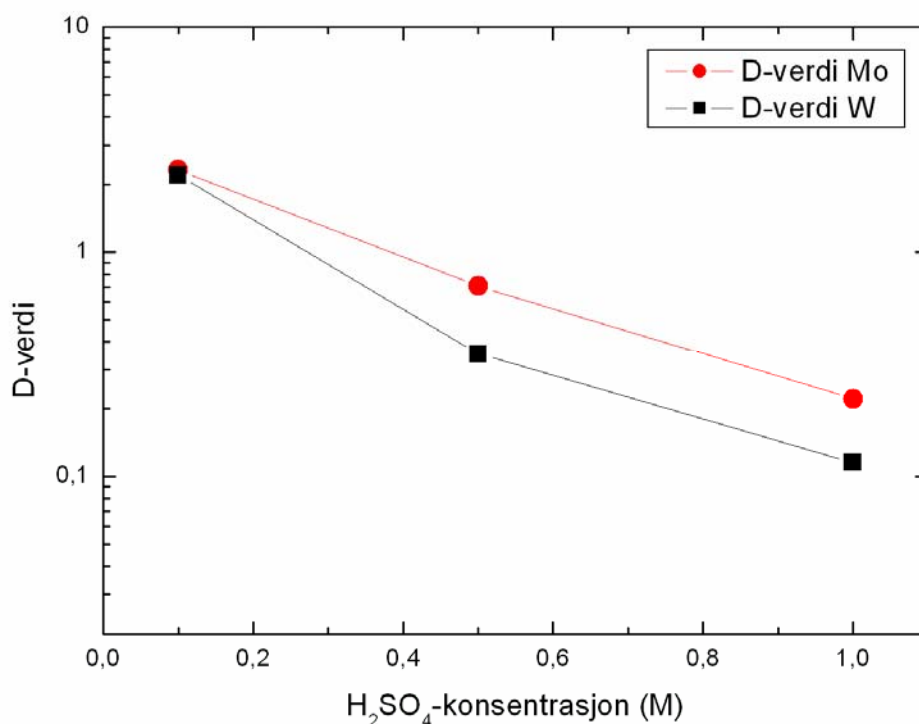
som kan gi bedre ekstraherbarhet. Di- og trisulfater vil kunne være anioniske spesier med samtidig oksy- og hydroksybindinger. Dersom hydrolyseaksjonene er langsomme, vil økt kontakttid med vannfasen kunne gi økt dannelse av disse, og høyere D-verdier. En slik mekanisme vil forklare høyere D-verdi i batchforsøk.

Dersom likevekt for hydrolyseaksjonene innstilles raskt, vil situasjonen være omvendt. Endringen med økt kontakttid vil da antas å være økt sulfatkoordinering. Dersom økt sulfatkoordinering fører til bedre ekstraherbarhet, vil dette også kunne gi en forklaring på økt D-verdi for økt kontakt mellom spesiene i vannfasen. De lavere D-verdiene i forhold til gruppe 4 forklares ved et slikt system med at kompleksdannelsen ikke er fullstendig.

At langsomme reaksjoner som nevnes her kan endre D-verdien, gjør ikke nødvendigvis systemet uegnet. I 6.2 antas likevekt å være innstilt, økt miksetid endrer ikke D-verdien nevneverdig. Det betyr at endring i den initielle komplekseringen er svært langsom, og ikke vil ha praktisk betydning innenfor tidsintervallene for transaktinideforsøk. Det er da den umiddelbare komplekseringen som måles.

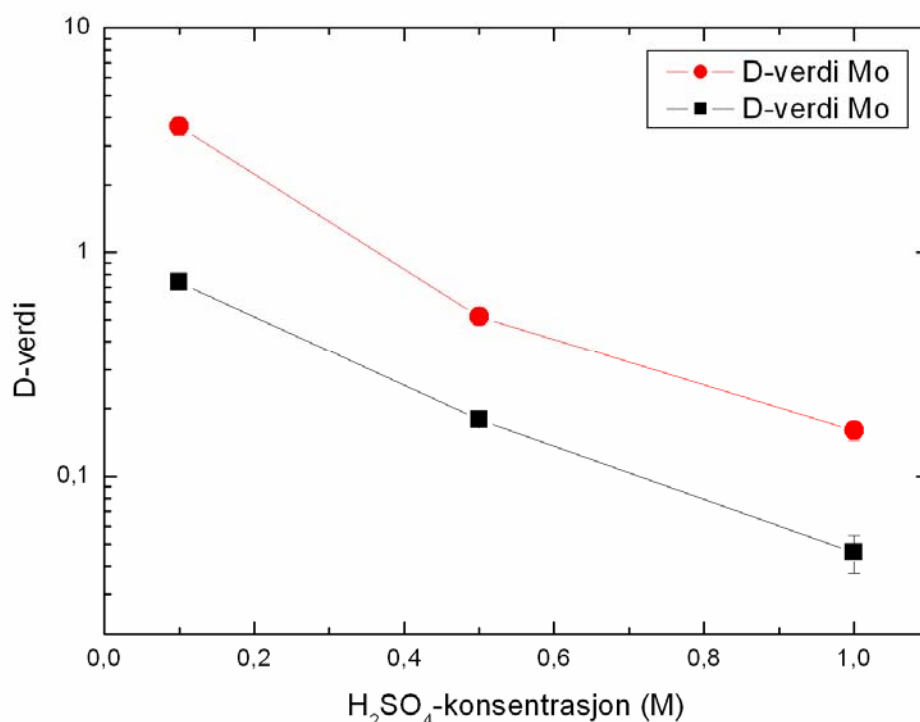
### Sammenlikning med Marcus Johanssons resultater.

Sammenlikning med tidligere arbeider med sulfatkompleksing for gruppe 6, vist i figur 4.11, viser enkelte forskjeller. I Marcus Johanssons arbeid [36] er ekstraksjon utført som batch-forsøk. Forsøkene er utført på samme måte som batchforsøk presentert her, med unntak av at dodekanol er tilsatt til 2,5 volum-%. W er produsert ved OCL, Mo er produsert ved nøytronindusert fission av  $^{235}\text{U}$ . Sammenlikning med resultatene presentert her viser bedre separerbarhet mellom D-verdiene for Mo og W enn i Johanssons forsøk. Forskjellen tilskrives tilsatt dodekanol. Dodekanol er brukt under antakelse av at kjemien ikke forstyrres, men som eneste forskjell mellom de to forsøksseriene kan det antas at dodekanol har en viss effekt. D-verdier avviker fra både batch- og online-resultater presentert her. Marcus Johanssons data er vist i figur 4.11. Data fra forsøk med like konsentrasjoner, med unntak av dodekanol, utført under arbeidet i denne oppgaven er vist i figur 4.12.



Figur 4.11: Markus Johanssons D-verdier for 0,05 M TOA og forskjellige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -konsentrasjoner. Resultater med 2,5 vol-%dodekanoltilsatt. Figur reproduisert fra [36].



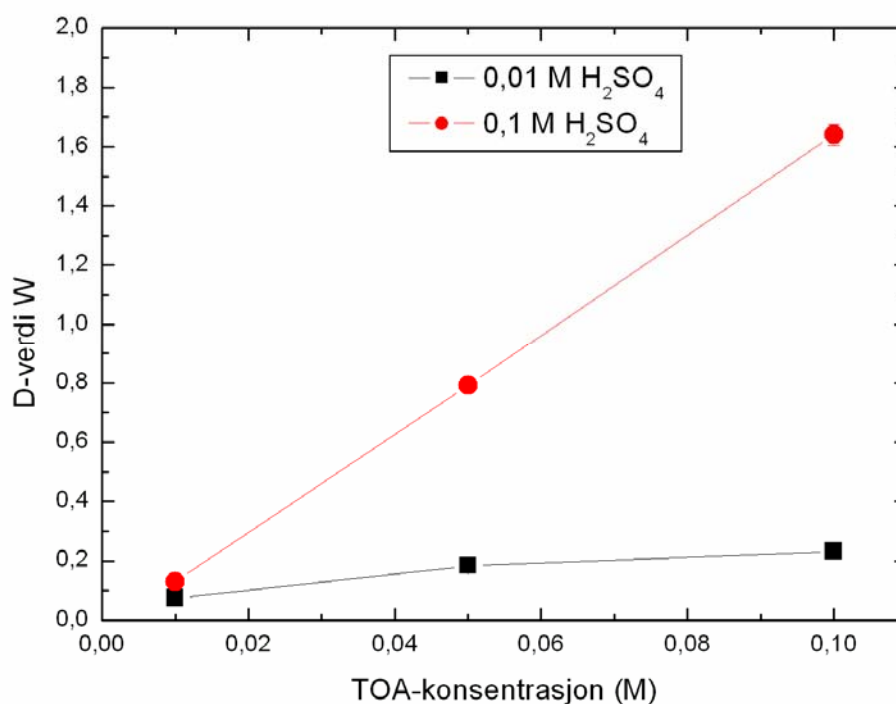


Figur 4.12: Resultater fra arbeidet presentert i denne oppgaven. Forsøk utført under like betingelser som i figur 4.11, med unntak av dodekanol

Arbeidet i [36] har hatt hovedfokus på sammenlikning av ekstraksjonskurver for forskjellige metallioner under samme forhold. Ekstraksjonskurver for Mo og W sammenliknes med tilsvarende kurver for trivalente lantanider, og tetravalente og heksavalente aktinider. Det konkluderes med økende ekstraksjonsrekkefølge  $\text{MO}_2^{2+} > \text{M}^{4+} > \text{M}^{3+}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TOA}$ -system. Kurvene for Mo og W likner hverandre, men har ikke spesielle likheter med noen av de andre ekstraksjonskurvene.

### Variasjon med ekstraksjonsmiddel

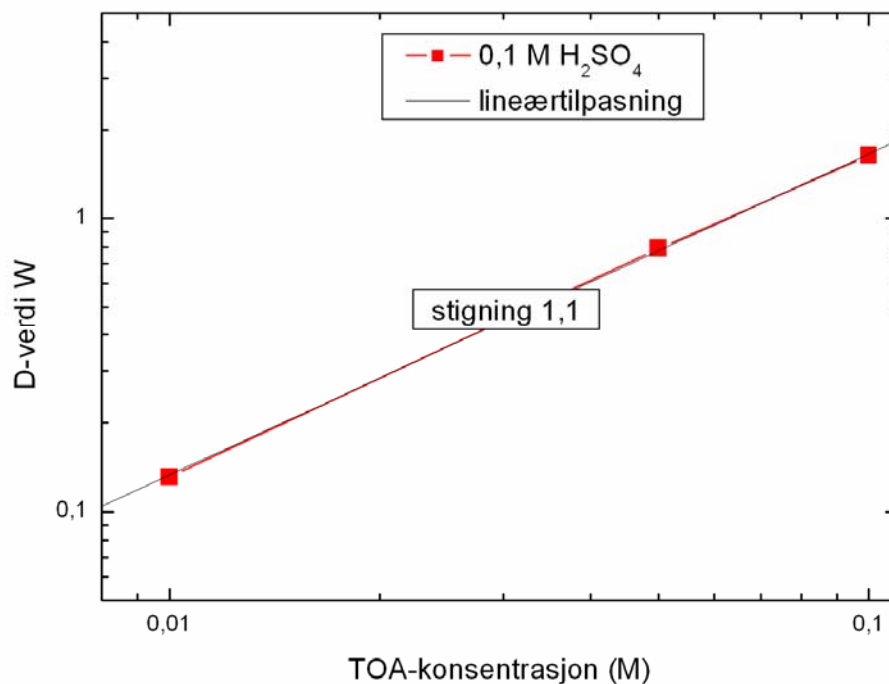
For å fastslå ekstraksjonsmidlets rolle er det sett på ekstraksjon uten TOA. All aktiviteten forble i vannfasen, det foregår altså ingen dannelsen av ekstraherbare spesier uten ekstraksjonsmiddel. Effekt av variasjon av [TOA] er studert ved ellers like betingelser, vist i figur 4.13.



Figur 4.13: Batch-forsøk med wolfram, variasjon av TOA

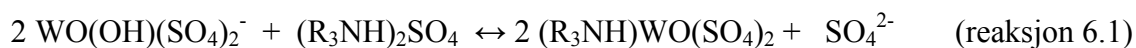
Økt [TOA] gir økt D-verdi for begge kombinasjoner av konsentrasjoner. I figur 4.13 er stigningen forskjellig for forskjellige syrekonsentrasjoner. Ved 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> er sulfat og bisulfat i underskudd i forhold til TOA. H<sup>+</sup>, og SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> må være tilstede for at et TOA-molekyl skal kunne fungere som ekstraksjonsmiddel. Økning i TOA-konsentrasjonen vil derfor ikke gi økning i D-verdi for så lave syrekonsentrasjoner. Ved 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> er sulfat- og bisulfatkonsentrasjonen  $\geq$  TOA-konsentrasjonen over måleintervallet. Økningen i D-verdi som funksjon av økt TOA-konsentrasjon vil da kunne si noe om ladning på metallkompleksene som ekstraheres.

Endring i D-verdi ved TOA-variasjon for 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fra figur 4.13, er vist i dobbeltlogaritmisk skala figur 4.14.



Figur 4.14: Endring i D-verdi ved TOA-variasjon for batchforsøk med 0,1 M  $H_2SO_4$ , vist i dobbeltlogaritmisk skala.

Endringen i D-verdi ved endring i TOA-konsentrasjon for en gitt komplekseringsreaksjon finnes ved å se på reaksjonslikningen. Det foreslås derfor en komplekseringsreaksjon:



For reaksjonen er likevektskonstanten  $k = \frac{[SO_4^{2-}] \cdot [(R_3NH)WO(OH)(SO_4)_2]^2}{[WO(OH)(SO_4)_2^-]^2 \cdot [(R_3NH)_2SO_4]}$

D-verdien for ekstraksjonen er gitt ved  $D = \frac{[(R_3NH)WO(OH)(SO_4)_2]}{[WO(OH)(SO_4)_2^-]}$

Dette gir at:  $k = D^2 \cdot \frac{[SO_4^{2-}]}{[(R_3NH)_2SO_4]}$  som gir at  $D^2 = k \cdot \frac{[(R_3NH)_2SO_4]}{[SO_4^{2-}]}$

Dette gir at:  $2 \log D = \log k + \log[(R_3NH)_2SO_4] - \log[SO_4^{2-}]$ ,

som gir at:  $\log D = \frac{1}{2} \log k + \frac{1}{2} \log[(R_3NH)_2SO_4] - \frac{1}{2} \log[SO_4^{2-}]$

Videre gir dette at  $\frac{\partial \log D}{\partial \log[(R_3NH)_2SO_4]} = \frac{1}{2}$ .

$(R_3NH)_2SO_4$  er dannet fra to TOA-molekyler, så  $\frac{\partial \log D}{\partial \log[TOA]} = 1$ .

Stigningstallet i figur 4.14 er altså forenelig med en slik reaksjon, såfremt all TOA er på formen  $(R_3NH)_2SO_4$ . De to konkurrerende ekstraksjonsprosessene for kompleksering med sulfat;

1.  $H_2SO_{4(aq)} + 2 R_3N_{(org)} \rightarrow (R_3NH)_2SO_{4(org)}$
2.  $(R_3NH)_2SO_{4(org)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow 2 (R_3NH)HSO_{4(org)}$

vil gi TOA på forskjellig form. Hvilket spesie som dominerer varierer med syrekonsentrasjonen. Fra ekstraksjon av gruppe 4-metaller rapporteres det at TOA på formen  $(R_3NH)_2SO_4$  dominerer opp til en viss  $H_2SO_4$ -konsentrasjon, ved høyere  $H_2SO_4$ -konsentrasjoner antas reaksjon 2 over å dominere mer og mer, og dette fører til mindre ekstraksjon [33, 34]. Maksimumet for ekstraksjonskurven som oppnås ved 0,1 M  $H_2SO_4$ , og  $(R_3NH)_2SO_4$  antas å være dominerende form av TOA opp til denne konsentrasjonen.

$H_2SO_4$ -konsentrasjon vil også kunne påvirke metallkomplekseringen. Både  $SO_4^{2-}$  og  $HSO_4^-$  er mulige ligander, og pH i løsningen vil påvirke hydrolysering av metallene. Det kan ikke utelukkes at metallkomplekseringen er forskjellig for forskjellige konsentrasjoner av  $SO_4^{2-}$  og  $HSO_4^-$ . Flere konkurrerende reaksjoner kan være tilfelle også for metallkomplekseringen.

Disse forholdene gjør det vanskelig å trekke slutninger om hvilke metallspesier som dannes. Stigningstall 1 for  $\log D$  som funksjon av TOA-konsentrasjon betyr at ett TOA-spesie danner kompleks med og ekstraherer ett metallkompleks. For 0,1 M  $H_2SO_4^{2-}$  ser dette ut til å gjelde innenfor  $[TOA]$ -intervallet som er undersøkt.  $WO(OH)(SO_4)_2^-$  kan dannes fra W-spesier som dominerer i dette pH-intervallet (figur 4.9), og foreslås som metallkompleks under disse forholdene.

## 6.6 Videre forskning

I det videre arbeidet med utvikling av et  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TOA}$ -ekstraksjonssystem for seaborgium, er det flere aspekter som bør belyses. Oksidasjonstrinnene til de dannede spesiene kan undersøkes nærmere ved å forsøke å finne et ikke-komplekserende oksidasjonsmiddel. En måte å gjøre det på er å forsøke  $\text{O}_2$  i gassjeten, under samme forhold som i GSI-eksperimentet beskrevet. Her ble gassen varmet til  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Dette vil være bedre oksidative forhold enn kald  $\text{O}_2$ -gass.

Et inert salt kan tilsettes. Ved å holde ionestyrken konstant kan forsøk utføres for lavere syrekonsentrasjoner uten at dette lager problemer med faseparasjonen. Ved syrekonsentrasjoner ned mot  $0,0001\text{ M}$  kan ekstraksjonen, og rekkefølgen for ekstraksjon inad i gruppen, endres. Fluorid-kompleksering med gruppe 6-grunnstoffer følger en slik trend [32], og sammenlikning med sulfatkompleksering under ellers like forhold vil være interessant. Problemet med å finne et inert salt, som ikke påvirker kjemien, vil imidlertid være en utfordring.

En viktig del av et transaktinideforsøk med SISAK er en metode for deteksjon av vannfasen. Væskescinillasjon kan ikke foregå i vandig løsning, så et kjemisk trinn til må innføres, hvor aktiviteten ekstraheres over i en organisk fase før deteksjon. Komplekseringskjemi som gir høy D-verdi for gruppe 6 må finnes til dette.

Videre fokus på ekstraksjonskjemien kan gi mer informasjon om metallkompleksene. For å finne ut hvilke spesier som lages kan ekstraksjon av  $\text{SO}_4^{2-}$  og  $\text{HSO}_4^-$  undersøkes nærmere. Konsentrasjon av disse og pH i løsningen ved forskjellig initiell  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -konsentrasjon vil gi et mer nøyaktig bilde av forsøksbetingelsene. TOA kan så varieres for ulike  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -konsentrasjoner for å fastslå hvilke komplekseringsreaksjoner som er forenelige med observerte data.



## 7 Konklusjon

Som forberedelse til kjemiske undersøkelser av grunnstoff 106, seaborgium, med SISAK-apparaturen, er ekstraksjon av homologene Mo og W studert.

Et egnet ekstraksjonssystem for Mo og W i  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TOA}$  er langt på vei utviklet. Separasjon av distribusjonsverdier er avgjørende for å kunne bruke systemet i transaktinideforsøk. Dette er oppnådd i forsøkene som er gjort.

Mange parametre i det kjemiske systemet er kartlagt. Ekstraksjonens avhengighet av og variasjon med temperatur og konsentrasjoner, og tid for likevektsinnstilling er undersøkt. Det er fastslått at ekstraksjonene foregår under likevektsbetingelser for gjeldende reaksjoner. Andre langsommere reaksjoner kan skje dersom kontakttiden mellom metallene og vannfasen er lang. Temperatur påvirker ikke kjemien nevneverdig i det intervallet som er undersøkt. Oksidasjonstrinn i forsøkene er ikke entydig fastslått. Oksidasjonsprosesser er begynt utforsket, om ingen konklusjoner kan trekkes så langt. Kjemien i ekstraksjonssystemet er så langt den største utfordringen, en del betraktninger og antagelser gjort ut fra liknende systemer og kjente kjemiske egenskaper. Forslag til ekstrahert spesie ved 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  er  $\text{MO}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2^-$ . Best forhold for forskjeller i D-verdi og samtidig god faseseparasjon gjør at 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  er egnet syrekonsentrasjon. TOA-konsentrasjonen kan økes fra 0,05 M for å oppnå høyere D-verdier.

Usikkerheter i SISAK-systemet generelt, og dette arbeidet spesielt, er diskutert. Forskjellige bidrag til usikkerheten gjør D-verdi-intervallet 0,1-10 egnet til SISAK-forsøk.

Et SISAK pilotforsøk ved GSI er utført, hvor SISAK-apparaturen for første gang ble knyttet til preseparatoren TASCA. Eksperimentet var vellykket i den forstand at resultater fra OCL lot seg reproducere, og preseparasjon av produktene fra kjernereaksjonen var svært god.

## 8 Appendiks

### Usikkerhetsberegninger

Usikkerhetene i D-verdier er beregnet fra de individuelle usikkerhetene i uttrykket:

$$D = \sqrt{D^2} = \sqrt{\frac{R_{org1} * V_{aq1} * R_{org2} * V_{aq2}}{R_{aq1} * V_{org1} * R_{aq2} * V_{org2}}}$$

Partiellderivering av uttrykket gir  $s_D$ :

$$s_D = \sqrt{\left(\frac{\partial D}{\partial R_{org1}} * s_{org1}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial V_{aq1}} * s_{Vaq1}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial R_{org2}} * s_{org2}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial V_{aq2}} * s_{Vaq2}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial R_{aq1}} * s_{aq1}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial V_{org1}} * s_{Vorg1}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial R_{aq2}} * s_{aq2}\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial V_{org2}} * s_{Vorg2}\right)^2}$$

Regnet ut eksempelvis for  $R_{org1}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial D}{\partial R_{org1}} &= \frac{\partial}{\partial R_{org1}} \sqrt{\frac{R_{org1} * V_{aq1} * R_{org2} * V_{aq2}}{R_{aq1} * V_{org1} * R_{aq2} * V_{org2}}} = \frac{\partial}{\partial R_{org1}} \left( \frac{R_{org1} * V_{aq1} * R_{org2} * V_{aq2}}{R_{aq1} * V_{org1} * R_{aq2} * V_{org2}} \right)^{1/2} \\ &= 1/2 \left( \frac{R_{org1} * V_{aq1} * R_{org2} * V_{aq2}}{R_{aq1} * V_{org1} * R_{aq2} * V_{org2}} \right)^{-1/2} * \left( \frac{V_{aq1} * R_{org2} * V_{aq2}}{R_{aq1} * V_{org1} * R_{aq2} * V_{org2}} \right) = \frac{1}{2} * D * \frac{1}{R_{org1}} \end{aligned}$$

Og for  $R_{aq1}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial D}{\partial R_{aq1}} &= \frac{\partial}{\partial R_{aq1}} \sqrt{\frac{R_{org1} * V_{aq1} * R_{org2} * V_{aq2}}{R_{aq1} * V_{org1} * R_{aq2} * V_{org2}}} = \frac{\partial}{\partial R_{aq1}} \left( \frac{R_{org1} * V_{aq1} * R_{org2} * V_{aq2}}{R_{aq1} * V_{org1} * R_{aq2} * V_{org2}} \right)^{1/2} \\ &= 1/2 \left( \frac{R_{org1} * V_{aq1} * R_{org2} * V_{aq2}}{R_{aq1} * V_{org1} * R_{aq2} * V_{org2}} \right)^{-1/2} * \left( \frac{R_{org1} * V_{aq1} * R_{org2} * V_{aq2}}{V_{org1} * R_{aq2} * V_{org2}} \right) * \left( -\frac{1}{R_{aq1}^2} \right) = \frac{1}{2} * D * \left( -\frac{1}{R_{aq1}} \right) \end{aligned}$$



Som gir den torale usikkerheten uttrykt ved (4.1):

$$s_D = \frac{1}{2} * D * \sqrt{\left(\frac{s_{Rorg1}}{R_{org1}}\right)^2 + \left(\frac{s_{Vaq1}}{V_{aq1}}\right)^2 + \left(\frac{s_{Rorg2}}{R_{org2}}\right)^2 + \left(\frac{s_{Vaq2}}{V_{aq2}}\right)^2 + \left(-\frac{s_{Raq1}}{R_{aq1}}\right)^2 + \left(-\frac{s_{Vorg1}}{V_{org1}}\right)^2 + \left(-\frac{s_{Raq2}}{R_{aq2}}\right)^2 + \left(-\frac{s_{Vorg2}}{V_{org2}}\right)^2}$$

For D-verdier med flere replikate forsøk er gjennomsnittsverdien brukt. Usikkerheten blir da beregnet fra de individuelle usikkerhetene beregnet ved 4.1:

$$s_{\bar{D}} = \frac{\sqrt{s_{D1}^2 + s_{D2}^2 + \dots + s_{Dn}^2}}{n}$$



## 9 Referanser

1. Aronsson, P.O., Johansson, B.E., Rydberg, J., Skarnemark, G., Alstad, J., Bergersen, B., Kvåle, E., Skarestad, M., *SISAK - a new technique for rapid, continuous (radio)chemical separations*. Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, 1974. **36**: p. 2397-2403.
2. Skarnemark, G., Aronsson, P.O., Brodén, K., Rydberg, J., Bjørnstad, T., Kaffrell, N., Stender, E., Trautmann, N., *An improved system for fast, continuous chemical separations ("SISAK 2") in nuclear spectroscopic studies*. Nuclear Instruments and Methods, 1980. **171**: p. 323-328.
3. Persson, H., Skarnemark, G., Skålberg, M., Alstad, J., Liljenzin, J.O., Bauer, G., Haberberger, F., Kaffrell, N., Rogowski, J., Trautmann, N., *SISAK 3 - An Improved System for Rapid Radiochemical Separations by Solvent Extraction*. Radiochimica Acta, 1989. **48**: p. 177-180.
4. Altzitzoglou, T., Rogowski, J., Skaalberg, M., Alstad, J., Herrmann, G., Kaffrell, N., Skarnemark, G., Talbert, W., Trautmann, N., *Fast chemical separation of technetium from fission products and decay studies of  $^{109}\text{Tc}$  and  $^{110}\text{Tc}$* . Radiochim. Acta, 1990. **51**: p. 145-150.
5. Stavsetra, L., Gregorich, K.E., Alstad, J., Breivik, H., Eberhardt, K., Folden, C.M., III, Ginter, T.N., Johansson, M., Kirbach, U.W., Lee, D.M., Mendel, M., Omtvedt, L.A., Patin, J.B., Skarnemark, G., Sudowe, R., Wilk, P.A., Zielinski, P.M., Nitsche, H., Hoffman, D.C., Omtvedt, J.P., *Liquid-scintillation detection of preprepared  $^{257}\text{Rf}$  with the SISAK-system*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment, 2005. **543**: p. 509-516.
6. Zheng, L., *Preparation for Liquid-Liquid Extraction Studies of Dubnium Using Homologue Models with the SISAK System*, in Faculty of Mathematics and Natural Sciences. 2007, Ph D thesis, University of Oslo.
7. Omtvedt, J.P., et.al, *Detection of  $^{258}\text{Db}$  with SISAK, after prepreparation with the BGS in preparation*.
8. Mendeleeev, D., *Ueber die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente*. Zeitschrift für Chemie, 1869. **12**: p. 405-406.
9. Seaborg, G.T., *The chemical and radioactive properties of the heavy elements*. Chemical & Engineering News, 1945. **23**: p. 2190-2193.
10. Pyykkö, P., *Relativistic Effects in Structural Chemistry*. Chemical Reviews, 1988. **88**: p. 563-594.
11. Pershina, V., Johnson, E., Fricke, B., *Theoretical Estimates of Redox Potentials for Group 6 Elements, Including Element 106, Seaborgium, in Acid Solutions*. Journal of Physical Chemistry, 1999. **103**: p. 8463-8470.
12. Hoffman, D.C., *The Periodic Table. Key to past "Elemental" Discoveries - A New Role in the Future?* Journal of Chemical Education, 2009. **86**.
13. Eichler, R., Aksenov, N.V., Belozarov, A.V., Bozhikov, G.A., Chepigin, V.I., Dmitriev, S.N., Dressler, R., Gäggeler, H.W., Gorshkov, V.A., Haenssler, F., Itkis, M.G., Laube, A., Lebedev, Ya., Malyshev, O.N., Oganessian, Yu.Ts., Petrushkin, O.V., Piguet, D., Rasmussen, P., Shishkin, S.V., Shutov, A.V., Svirikhin, A.I.,

- Tereshatov, E.E., Vostokin, G.K., Wegrzecki, M., Yeremin, A.V. , *Chemical characterization of element 112*. Nature, 2007. **447**: p. 72-75.
14. Schädel, M., ed. *The Chemistry of Superheavy Elements*. 2003, Kluwer Academic Publishers.
  15. Johansson, M., *Radiochemical Separation Systems adapted for Studying Transactinide Chemistry*, in *Faculty of Mathematics and Natural Sciences*. 2000, Ph. D thesis, University of Oslo.
  16. Schädel, M., Bröchle, W., Schausten, B., Schimpf, E., Jäger, E., Wirth, G., Günther, R., Kratz, J.V., Paulus, W., Seibert, A., Thörle, P., Trautmann, N., Zauner, S., Schumann, D., Andrassy, M., Misiak, R., Gregorich, K.E., Hoffman, D.C., Lee, D.M., Sylwester, E.R., Nagame, Y., Oura, Y., *First aqueous chemistry with seaborgium (element 106)*. Radiochimica Acta, 1997. **77**: p. 149-159.
  17. Schädel, M., Bröchle, W., Jäger, E., Schausten, B., Wirth, G., *Aqueous Chemistry of Seaborgium (Z=106)*. Radiochimica Acta, 1998. **83**: p. 163-165.
  18. Samadani, F., *Developing a SISAK extraction system for chemical studies of element 108, hassium*, in *Department of chemistry*. 2006, Thesis for the Master's degree, University of Oslo
  19. Richens, D.T., *The Chemistry of aqua ions*. 1997: Wiley & sons.
  20. Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A., Bochmann, M. , *Molybdenum and Tungsten*, in *Advanced inorganic chemistry*. 1999, John Wiley & sons inc.
  21. Scadden, E.M., Ballou, N.E., *The Radiochemistry of Molybdenum*. 1960: U.S. Atomic Energy Commision.
  22. Mullins, W.T., Leddicotte, G.W., *The Radiochemistry of Tungsten*. 1961: U.S Atomic Energy Commision.
  23. Baes, C.F., Mesmer, R., *The Hydrolysis of Cations*. 1976: Krieger Publishing Company.
  24. Ghiorso, A., Nitschke, J.M., Alonso, J.R., Alonso, C.T., Nurmia, M., Seaborg, G.T., *Element 106*. Physical Review Letters, 1974. **33**: p. 1490-1493.
  25. Gregorich, K.E., Lane, M.R., Mohar, M.F., Lee, D.M., Kacher, C.D., Sylwester, E.R., Hoffman, D.C., *First Confirmation of the Discovery of Element 106*. Physical Review Letters, 1994. **72**: p. 1423-1426.
  26. Schädel, M., Bröchle, W., Dressler, R., Eichler, B., Gäggeler, H.W., Günther, R., Gregorich, K.E., Hoffman, D.C., Hübener, S., Jost, D.T., Kratz, J.V., Paulus, W., Schumann, D., Timokhin, S., Trautmann, N., Türlér, A., Wirth, G., Yakushev, A., *Chemical properties of element 106 (seaborgium)*. Nature, 1997. **388**: p. 55-57.
  27. Pershina, V., Kratz, J.V., *Solution Chemistry of Element 106: Theoretical predictions of Hydrolyses of Group 6 Cations Mo, W and Sg*. Inorganic Chemistry, 2001. **40**: p. 776-780.
  28. Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G.R., ed. *Principles and Practices of Solvent Extraction*. 1992, Marcel Dekker ,Inc.
  29. Wierczinski, B., Alstad, J., Eberhardt, K., Kratz, J.V., Malmbeck, R., Mendel, M., Nähler, A., Omtvedt, J.P., Skarnemark, G., Trautmann, N., Wiehl, N., *Application of fast solvent extraction processes to studies of exotic nuclides*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1998. **236**: p. 193-197.
  30. Stavsetra, L., *Achievements using the continuous SISAK  $\alpha$ -liquid scintillation technique, and its application in detection of  $^{257}\text{Rf}$  atoms*, in *Faculty of Mathematics and Natural Sciences*. 2005, Ph. D thesis, University of Oslo.
  31. Samadani, F.e.a., *A SISAK extraction system for chemical study of element 108 Hs*. To be published, 2009.

32. Pershina, V., *Theoretical treatment of the complexation of element 106, Sg, in HF solutions*. Radiochimica Acta, 2004. **92**: p. 455-462.
33. Sato, T., Watanabe, H., *The extraction of zirconium(IV) from sulphuric acid solutions by long-chain aliphatic amines*. Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, 1974. **36**: p. 2585-2589.
34. Polakova, D., Alstad, J., Bjørnstad, T., Skarnemark, G., Zheng, L., Omtvedt, J. P., *A SISAK System for Liquid-liquid Extraction Studies of Rf in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> developed using Zr and Hf*. To be published, 2009.
35. Pershina, V., Polakova, D., Omtvedt, J.P., *Theoretical predictions of complex formation of group-4 elements Zr, Hf, and Rf in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions*. Radiochimica Acta, 2006. **94**: p. 407-414.
36. Johansson, M., Alstad, J., Omtvedt, J.P., Skarnemark, G., *A comparison of the extraction of carrier-free 176,177-W and 99-Mo with that of U, Th, Am, La, Ce, Tm, Yb, Lu and Hf into tri-n-octyl amine in toluene from nitric, phosphoric and sulfuric acid media*. Radiochim. Acta, 2001. **89**: p. 619-624.